

[Patent office data]

5

10     **(54) Polymerizable Liquid Crystals**

(57) The invention relates to polymerizable liquid crystalline compounds characterized by the general formula (I)

15

[diagram]

(I)

20

wherein  $A^1$  and  $A^2$  are the same or different and each stand for a crosslinkable group; the remainders X are the same or different and each stand for a single bond, -O-, -S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -NR-, -O-CO-NR, -NR-CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O- or -NR-CO-NR, wherein R stands for H or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; and M stands for a mesogene group, to a method for their manufacture as well as their application for the manufacture of cholesteric phases.

25

## Description

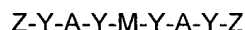
[0001] The invention relates to a new type of polymerizable liquid crystalline compounds, methods for their manufacture, compositions containing these compounds as well as coating compounds and pigments on the basis of these compounds for diverse application purposes.

[0002] Oriented, low molecular liquid crystals can be fixed permanently by UV-polymerization because UV-polymerization occurs so fast that no relaxation of the oriented liquid crystals is possible. If crosslinkable, cholesteric liquid crystals or crosslinkable mixtures of nematic liquid crystals and chiral doping materials are used, the result, via UV-polymerization, is cholesteric networks which display the optical characteristics of a cholesteric mesophase. It is of special importance that, via the formation of such networks, it can be achieved to stabilize the color flop effect, namely the characteristic of a cholesteric liquid crystal to appear in a different color depending on the viewing angle. Thus, the manufacture of cholesteric effect pigments or color flop pigments can be simplified considerably.

[0003] Cholesteric pigments are form-anisotropic, scale-like particles which are manufactured from photo-crosslinkable, cholesteric starter mixtures. This starter mixture, in its mesophase, must be transformed into an oriented film and fixed by subsequent UV-polymerization. At the same time, the thickness of the scale-like particles is also determined in this step. The resultant cholesteric network then has to be ground to pigment particles in a further process step.

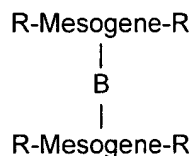
[0004] Cholesteric color flop pigments of various compositions are already known. Color flop pigments on siloxane basis are described, for example, in EP-A-0 601 483. To that end, cyclic siloxanes, which carry chiral as well as mesogene lateral groups, were crosslinked via acrylate or methacrylate groups occurring on the mesogene lateral groups, and processed to pigments.

[0005] Color flop pigments are known from WO-A-97/27252, which are accessible by polymerization of mixtures made of a chiral, liquid crystalline, polymerizable monomer, an achiral liquid crystalline, polymerizable monomer and a chiral compound, and a polymeric bonding agent and/or a monomeric, polymerizable compound and/or an auxiliary dispersion agent. An improved method for the manufacture of color flop pigments as well as numerous different types of crosslinkable cholesteric mixtures are described in WO-A-99/11733. Suitable, achiral liquid crystalline, polymerizable monomers have the general formula



wherein M stands for a mesogene group, A for a spacer group, Y for various bridge groups and Z for a polymerizable end group. Here, preferred remainders Z are acrylate remainders. Preferably, each monomer has two polymerizable groups Z.

[0006] Photo-crosslinkable liquid crystals are known from EP-A-0 675 186, which contain four crosslinkable groups per molecule. These compounds have the following general formula



wherein the mesogene represents a triple-core group of linear structure, B a bridge joining the two mesogenes and each R a crosslinkable remainder. The mesogene preferably comprises three bridged p-phenyl groups and the crosslinkable remainders R are each arranged in p-positions at the end. These compounds are used for the manufacture of optical components. Their suitability for the manufacture of crosslinkable cholesteric effect pigments was not investigated. The disadvantage of these compounds is that the achievable network density per mesogene unit is low.

[0007] It is therefore the object of the present invention to provide improved, crosslinkable, achiral, liquid crystalline monomers, in particular those allowing the manufacture of liquid crystalline polymers of higher network density. Surprisingly, this object was solved by the provision of liquid crystalline compounds of formula (I)

[diagram]

(I)

wherein

A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> are the same or different and each stand for crosslinkable groups;

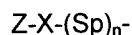
the remainders X are the same or different, preferably the same, and each stand for a single bond -O-, -S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -NR-, -O-CO-NR, -NR-CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O- or -NR-CO-NR, wherein R stands for H or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; and

M stands for a mesogene group.

**[0008]** The compounds of formula (I) as per the invention are characterized in that they, on the one hand, are capable of forming a liquid crystalline phase and that, on the other hand, they can stabilize that phase particularly well and durably due to the increased portion of crosslinkable groups.

**[0009]** A preferred subject of the invention relates to compounds of the general formula (I) whereby A<sup>2</sup> is always in ortho position to A<sup>1</sup>.

**[0010]** Also preferred are compounds of the general formula (I) whereby A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> independently of each other stand for a group of the formula



whereby

Z stands for a crosslinkable remainder;

X has one of the above-mentioned meanings;

Sp stands for a spacer, comprising 1 to 30 C-atoms, whereby the carbon chain is possibly interrupted by oxygen in ether function, sulfur in thioether function or by non-neighboring imino or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl imino groups; and

n stands for 0 or 1.

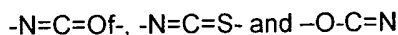
Preferably, A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> have the same meaning.

**[0011]** According to a preferred embodiment, Z is selected amongst:

[diagram]

[diagram]

[diagram]



whereby the remainders R independently stand for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl such as methyl, ethyl, n or i propyl, or n, i or t butyl.

**[0012]** According to a preferred embodiment, Sp is selected amongst:

[formula]

[formula]

[formula]

whereby m stands for 1 to 3 and p for 1 to 12.

**[0013]** According to a further preferred embodiment, M is selected amongst the groups of the general formula (II):

[diagram]

(II)

wherein

X has one of the above-mentioned meanings, and

Q may stand for substituted alkylene such as linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylene or may stand for a substituted aromatic bridge group.

**[0014]** Preferred aromatic bridge groups are selected amongst

[diagram]

and their substituted analogues. Substituted analogues of these bridge groups can carry, per aromatic ring, 1 to 4 of the same or different substituents, preferably one or two substituents per ring or per bridge group. Suitable substituents are selected amongst C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl as per the above definition, nitro, halogen such as F, Cl, Br, I, phenyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, whereby the alkyl remainder is defined as above.

**[0015]** The invention also relates to a method for the manufacture of compounds of the general formula I where a compound of formula III is converted

[diagram]

(III)

wherein A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> have the above-mentioned meanings and X' stands for a reactive lateral group, with a mesogene compound of the general formula IV

[formula]

(IV)

wherein M has the above-mentioned meanings and X'' stands for a reactive lateral group, whereby X' and X'' are selected such that they together are capable of forming the X group.

**[0016]** The invention particularly relates to a method by which a mesogene of formula IV, where X'' stands for OH, is converted with a compound of formula III, where X' stands for -COOH or -COHal with Hal = F, Cl, Br, or I.

**[0017]** The invention furthermore relates to a composition comprising at least one compound of formula I and possibly further constituents selected from cholesteric, possibly crosslinkable compounds, inorganic pigments, dyestuffs, photo-initiators, catalysts, UV-stabilizers, binding agents and possibly polymerizable thinning agents or carriers.

**[0018]** Preferably used cholesteric compounds are, for example, chiral compounds of the general formulae Xa, b, c and d

[formula]

(Xa)

[formula]

(Xb)

[formula]

(Xc)

[formula]

(Xd)

wherein

Z has one of the above-mentioned meanings,

Sp stands for a spacer as per the above definition,

X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>  
and X<sup>4</sup>

independently of each other stand for a single chemical bond -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, or -NR-CO-NR-, wherein at least one of the groups X<sup>3</sup> and X<sup>4</sup> mean -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, or -NR-CO-NR-, and R stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;

X<sup>5</sup> has the meanings given for X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> and X<sup>4</sup> or stands for -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-, -N=CH- or -N=N-,

M stands for a mesogene group as per the above definition,

p<sup>1</sup> stands for a remainder, selected amongst hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-acyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl, possibly substituted by one to three C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, and whereby the carbon chain of the alkyl, acyl and cycloalkyl remainders may be interrupted by oxygen in ether function, sulfur in thioether function or by non-neighboring imino or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl imino groups,

n stands for a number from 1 to 6 and

Ch is a chiral remainder of the value n.

**[0019]** Ch remainders are, for example,

[18 lines of diagrams]

wherein

L is C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, halogen, COOR, OCOR, CONHR or NHCOR, and R means C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

**[0020]** (The strokes placed at the end of the listed formulae indicate the free valences).

**[0021]** Especially preferred are, for example,

[diagrams]

[diagrams]

[diagram] or [diagram]

**[0022]** These and other preferred chiral components are, for example, mentioned in DE-A 43 42 280 and in the older German patent applications 19520660.6 and 19550704.1.

**[0023]** A further preferred group used comprises the chiral compounds of formula Xb or Xd wherein

n equals 2,

Z<sup>1</sup> stands for H<sub>2</sub>C=CH- and

Ch stands for a chiral remainder of formula

[diagram] or [diagram]

and

Sp, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> and M are defined as above.

**[0024]** Especially preferred chiral components are the following compounds (A) to (G):

[diagram] (A)

[diagram] (B)

[diagram] (C)

[diagram] (D)

[diagram] (E)

[diagram] (F)

[diagram] (G)

**[0025]** If the non-chiral compounds of formula I are used in combination with the above chiral compounds, the molar ratio of non-chiral compound of formula I to chiral compound of formulae Xa, b, c, or d is in the range of about 1:0.01 to 1:0.3, in particular 1:0.01 to 1:0.25.

**[0026]** If one polymerizes the compounds or liquid crystal compositions as per the invention, the state of liquid crystalline arrangement can be fixed. Depending on the polymerizable group, polymerization can take place thermally or photo-chemically, for example. Together with the compounds or liquid crystal compositions as per the invention, other monomers can also be co-polymerized. These monomers can be other polymerizable, liquid crystalline compounds, chiral compounds, which also are preferably polymerized as covalent substances, or common crosslinking agents such as multivalent acrylates, vinyl compounds or epoxides. Especially in the case of isocyanates,

isothiocyanates or epoxides as polymerizable, liquid crystalline compounds, the crosslinking agent preferably is a multivalent alcohol so that urethanes, for example, can be formed. In its quantity, the crosslinking agent must be adapted to the polymerization conditions such that, on the one hand, a satisfactory mechanical stability is achieved and, on the other hand, that the liquid crystalline phase behavior is not affected. Therefore, the amount of crosslinking agent depends on the special application of the polymerizates. For the manufacture of pigments, a greater amount of crosslinking agent is advantageous while for the manufacture of thermoplastic films or for display orientation films, for example, a lower amount of crosslinking agent is required. The amount of crosslinking agent required can be determined by just a few preliminary tests.

**[0027]** A further modification of the polymerization products made from the compounds or liquid crystal compositions as per the invention is possible by the addition of polymeric auxiliary material prior to polymerization. Such auxiliary materials either should preferably be soluble in the starter mixtures or else in an organic solvent compatible with the starter mixtures. Typical examples of such polymeric auxiliary materials e.g. polyester, cellulose ester, polyurethane as well as polyether or polyester-modified or also unmodified silicones. The required amount of polymeric auxiliary material that may have to be added for the desired result, its chemical nature as well as possibly also quantity and type of solvent are usually well-known by those skilled in the art, or they can also be determined experimentally by a few preliminary tests.

**[0028]** Apart from compounds of formulae I and Xa to d, further compounds can be mixed in which are built into the polymeric network in a non-covalent manner. These can, for example, be commercially available, nematic liquid crystals.

**[0029]** Further admixture substances can also be pigments, dyestuffs, filler materials, stabilizers such as UV stabilizers in particular, catalysts, photo-initiators, dispersion agents and similar ones.

**[0030]** For pigments, these can be inorganic compounds such as iron oxides, titanium oxides and soot, and for the organic compounds e.g. pigments or dyestuffs of the classes monoazo pigments, monoazo dyestuffs as well as their salts, diazo pigments, condensed diazo pigments, isoindoline derivatives, derivatives of naphthaline or perylene tetra-carbon acid, anthrachinon pigments, thioindigo derivatives, azomethine derivatives, chinacridone[?], dioxazine, pyrazolochine azolone[?], phthalocyanine pigments or basic dyestuffs such as triaryl methane dyestuffs and their salts.

**[0031]** A further subject of the invention relates to pigments which comprise at least one compound of formula I in crosslinked form. The compounds as per the invention, of formula I can be processed in combination with conventional chiral compounds, in particular compounds as per the above formulae Xa to d, to cholesteric effect pigments in a manner known in principle. To that end, in a manner known in principle, a crosslinkable mixture of these compounds is applied to a carrier, e.g. by extruding, rolling, dip-wiping, pressing, printing or pouring, the cholesteric phase is formed, i.e. oriented, crosslinked and dried if required. The cholesteric effect layer can then, in a manner known in principle, be removed from the carrier while the flakes obtained are then, if necessary, further shredded and classified. Preferably, pourable mixtures are processed in pouring devices and under conditions as they are described in WO-A-99/11733, and formal reference is herewith made to that paper.

**[0032]** The layer thickness of the scale-like pigments in this context is 0.5 to 20  $\mu\text{m}$ , in particular 0.5 to 10  $\mu\text{m}$ , as e.g. 0.5 to 3  $\mu\text{m}$

**[0033]** The diameter of the pigments as per the invention is about 1 to 500  $\mu\text{m}$ , in particular 3 to 100  $\mu\text{m}$  or 3 to 300  $\mu\text{m}$ , and about 2 to 20 times the pigment thickness.

**[0034]** The pigments can also be formed as multilayer pigments with one or more cholesteric layers, one or more absorber layers, or one or more pigmented absorber layers. These are, for example, accessible by the processes described in WO-A-99/11719, WO-A-99/11733 or PCT/EP 99/03106, and formal reference is herewith made to those papers.

**[0035]** A further subject of the invention relates to a coating compound comprising a composition or a pigment as per the above definition. Preferred coating compounds are paints and lacquers in particular, which contain, apart from the pigments and compositions as per the invention, the additives commonly used in paints and lacquers, in particular polymeric binding agents, dispersion agents und thinning agents. Suitable additives are known to those skilled in the art and are described in WO-A-99/11733, and formal reference is herewith made to that paper.

**[0036]** The invention relates to the use of a compound as per the invention for the manufacture of optical elements such as filters and polarizers, coating compounds, effect foils, cosmetic agents and single or multilayered, cholesteric effect pigments.

**[0037]** In terms of the invention, all objects are regarded as optical elements, which utilize the optical properties of nematic and/or cholesteric liquid crystals. Individually, as a selection, these can be delay foils, notch filters, color filters for displays, polarizers, but also simply mirrors for decorative purposes. The three-dimensional form of optical elements can be flat, but also curved in a concave or convex shape. As a special embodiment, the polymerized films can also be shredded to pigments and, after mixing with the usual binding agents, can be applied onto carriers by usual application processes such

as extruding, pressing, pouring, spraying, dip-wiping or printing. The preferred embodiment of optical elements is in a flat shape.

**[0038]** Essential for the quality of the optical elements is the application of the compounds based on general formula I, or mixtures which contain compounds of general formula I, since the optical quality of the coatings is determined by the application method. Generally, suitable application methods are extruding, pressing, rolling, pouring, dip-wiping or printing.

**[0039]** Here, a preferred embodiment is the dissolving of the liquid crystalline material in a volatile solvent in combination with the possibly necessary additives. Solvents to be used here are THF, MEK, toluol, ethyl acetate and butyl acetate. As additives, polymerization inhibitors or initiators, catalysts, degassing agents, adhesive agents etc. can be used. The isotropic solution is transferred to a substrate via a usual application machine. After passing through a drying tunnel, where the solvent is removed, the wet film can be fixed with the aid of UV radiation. The films obtained thus display a very high reflectivity. These films are eminently suitable as polarizers in LC displays. In one embodiment, several layers of such films are applied on top of each other via lamination coating processes and, by suitable selection of selective wave lengths of the selected films, a polarizer can be obtained covering all light in the visible spectrum (EP 0 720 041).

**[0040]** Color filters can also be produced with mixtures containing compounds of the general formula I. To that end, the required wave lengths can be applied via common application processes known to those skilled in the art. An alternative type of application utilizes the thermochromism of cholesteric liquid crystals. By setting certain temperatures, the color of the cholesteric layer can be shifted from red via gray to blue. With the aid of masks, certain zones can be polymerized in a targeted manner at defined temperatures. The decisive determining quantity for thermochromism and orientation of the cholesteric mixture, which contains compounds of formula I, is the selection of the chiral auxiliary material. It determines the orientation of the reflected light as well as the thermochromism of the cholesteric system.

**[0041]** Apart from the optical properties of cholesteric phases, which contain compounds of formula I, the nematic phase of these substances is also suitable for the application in optical elements. Here, the double diffraction of such a system is exploited. In this context, delay foils are to be mentioned most of all.

**[0042]** In the following, the invention will be explained in detail with the aid of a detailed description of the synthesis of preferred mesogene diols and subsequent synthesis of preferred liquid crystalline, polymerizable monomers of formula I, as per the invention.

#### A. Synthesis of Mesogene Diols

##### 1. Synthesis of Two-Core Mesogene Diols

**[0043]** The synthesis of 2,2'-dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl (1a) takes place by using known methods ([*references*]) as per the following reaction diagram 1:

Reaction Diagram 1

[diagram]

[diagram]

1

**[0044]** After the acetylation of 4-chlorine-3-methylphenol, the acetylated product is converted to 2,2'-dimethyl-4,4'-diacetyloxybiphenyl by a Ni(0) coupling reaction. The acetyl group is removed by a basic hydrolysis and 2,2'-dimethyl-4,4'-diacetyloxybiphenyl is liberated from the phenolate by the addition of hydrochloric acid. The purification takes place by vacuum distillation and subsequent re-crystallization out of toluol. After purification, mesogene diol can be obtained at a yield of 61%.

##### 2. Synthesis of Triple-Core Mesogene Diols

**[0045]** The triple-core mesogene diols are composed of a centrally placed hydroquinone unit as well as two 4-hydroxybenzoic acid units placed at the end. They have the following structure:

[diagram]

**[0046]** The hydroquinone unit, as well as two 4-hydroxybenzoic acid units, may carry one or several substituents  $R^1$ - $R^4$  and  $X^1$ - $X^4$ .

**[0047]** In principle, two approaches can be taken for the synthesis of triple-core mesogene diols. Here, the selection of the synthesis path depends in particular on the substitution pattern of the centrally placed hydroquinone unit, a pattern which determines the synthesis path for the preparation of the triple-core mesogene diol.

**[0048]** As described in DE-A197 16 822, mesogene diols containing unsubstituted or only methyl-substituted hydroquinone units can be produced as per the following reaction diagram 2, demonstrated by the example of the synthesis of 1,4-phenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (2a):

Reaction Diagram 2

[diagram]

[diagram]

2

4-hydroxybenzoic acid together with hydroquinone is added to p-xylol in a molar ratio of 2:1. Neither 4-hydroxybenzoic acid nor hydroquinone are fully soluble in p-xylol. By the use of p-toluol sulfone acid (p-TSS) as a catalyst, the triple-core mesogene diol 1,4-phenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate, also non-soluble in p-xylol, is obtained as a result of an azeotropic esterification. The mesogene diols produced by this method can be obtained at yields of up to 85%.

**[0049]** Based on the reaction diagram shown above, the following three triple-core mesogene diols are produced:

Table: Triple-core mesogene diols produced by azeotropic esterification

[diagram]

[diagram]

2a

[diagram]

2b

[diagram]

2c

**[0050]** Triple-core mesogene diols, in which the hydroquinone unit carries one or more sterically demanding groups, are preferably produced by a different method. Amongst these sterically demanding groups are tertiary butyl or aryl remainders, for example. The synthesis of such triple-core mesogene diols takes place in accordance with reaction diagram 3 where tertiary butyl hydroquinone is used ([reference]).

Reaction Diagram 3

[diagrams]

2d

**[0051]** 4-hydroxybenzoic acid is protected at the phenolic hydroxy group with chloroformic acid benzylester. This protected 4-hydroxybenzoic acid is subsequently converted with thionyl chloride to the relevant acid chloride. Finally, from the reaction of the acid chloride with tertiary butyl hydroquinone in the presence of triethylamine as an acid-trapping base, hydroxy-protected diester is obtained. The protective groups are removed in a subsequent reaction step by catalytic hydration at a palladium catalyst. The mesogene diols produced on the basis of these instructions can be obtained at yields of up to 40%. The low overall yield is the result of low yields in the production of benzyl-protected mesogene diols. Based on this reaction diagram, for example, the triple-core mesogene diols listed in the following table can be produced.

Table: Triple-core mesogene diols that carry sterically demanding groups

[diagram]

[diagram]

2d

[diagram]

2e



[diagram]

2f

## 3. Synthesis of Four-Core Mesogene Diols

[0052] The reactions described above for the synthesis of triple-core mesogene diols can also be applied to four-core mesogene diols. Structurally, the four-core mesogene diols are differentiated from the triple-core ones in that just the middle part of the molecule does not consist of one hydroquinone unit but of a two-core, aromatic diol component. In the following table, examples of two useful four-core mesogene diols as per the invention are summarized. The manufacture took place by azeotropic esterification in p-xylol with p-toluol sulfone acid as a catalyst. The yields reached values of up to 77%.

Table: Four-core mesogene diols that were produced by azeotropic esterification

[diagram]

[diagram]

3a

[diagram]

3b

## B. Synthesis of New Liquid Crystalline Tetra-Acrylates

[0053] Preferred liquid crystalline tetra-acrylates are accessible via 3,4-di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid. 3,4-di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid is synthesized in a known manner ([reference]). The synthesis is illustrated in the following reaction diagram:

Reaction Diagram 4

[diagrams]

12

[0054] In a first step, basic etherification of ethyl-3,4-dihydroxy-benzoate takes place in the presence of 6-chlorohexanol. Subsequently, the ethylester was saponified with methanolic potash lye so that the free acid could be isolated. This was then esterified with acrylic acid chloride in 1,4-dioxane whereby di-ethylaniline was used as a base for trapping the liberated hydrochloric acid. In a second step, the acid is then transformed into the acidic chloride and converted with various mesogene diols. This second step is illustrated in the following reaction diagram 5:

Reaction Diagram 5

[diagrams]

12

13

[diagram]

14

[diagram]

[diagram]

2a

[diagram]

2b

[diagram]

3a

[diagram]

3b

[0055] To that end, 3,4-di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid was converted to acidic chloride with oxalyl chloride. Subsequently and without further purification, this was brought to a reaction at a ratio

of 2:1, with the relevant mesogene diol in THF. Here, tri-ethylamine served as a base in order to bind the hydrochloric acid resulting from the esterification. The tetra-acrylates produced in that manner were subsequently purified in column-type chromatography. The yield of tetra-acrylates was between 42% and 72%.

[0056] The structures of the tetra-acrylates synthesized in accordance with the above reaction diagram are summarized in the following table.

Table: Synthesized tetra-acrylates and their mesophase behavior

[diagram]	<b>14a</b>
[diagram]	<b>14b</b>
[diagram]	<b>14c</b>
[diagram]	<b>14d</b>

a) DSC, 2. heating period, inhibitor content: 2% sulfur by weight, heating rate 10 K/min

b) Polarizing microscope

c) Cr = crystalline; N = nematic; I = isotropic

[0057] The phase behavior of the tetra-acrylates was examined with the aid of DCS and polarizing microscopy. 2% sulfur by weight was added as inhibitor in order to prevent thermal polymerization during this examination. A nematic mesophase could be detected with all four tetra-acrylates. Of the tetra-acrylates with a five-core mesogene unit, **14a** shows a nematic mesophase between 121°C and 127°C and **14b** a nematic mesophase between 107°C and 122°C. The methyl substitution at the mesogene unit lowers both the melting point as well as the purification point when compared with the unsubstituted system **14a**. It is noteworthy that the influence of the substituent on the melting point is considerably more pronounced than the influence on the purification point.

[0058] Of the tetra-acrylates with a six-core mesogene unit, **14c** shows a nematic mesophase between 123°C and 155°C. The tetra-acrylate **14d** also behaves nematically. However, for this tetra-acrylate, the nematic mesophase in the heating curve of the DSC cannot be detected, while a fluid mesophase between 132°C and 143°C can be detected under the polarizing microscope. The DSC shows a mesophase in the cooling curve only, with a clearly discernible transition between isotropic and nematic phase. Due to the introduction of the two methyl groups, the phase width in comparison to **14c** becomes considerably smaller. It is interesting that the melting point increases with the introduction of two methyl groups while the introduction of one methyl group led to a lowering of the melting point for **14b**. The DCS measurements on **14b** and **14c** show additional transitions in the crystalline range. These transitions were not examined any further.

[0059] Starting with the specific instructions above, those skilled in the art can undertake common variations of the specifically described processes in order to develop further compounds as per the invention.

[0060] At this point, the invention will be explained in more detail by referring to the following embodiments.

#### Experimental Part

#### [0061] Instruments and auxiliary devices

IR Spectroscopy	[Make & Model]
<sup>1</sup> H-NMR Spectroscopy	[Make & Model]
<sup>13</sup> C-NMR Spectroscopy	[Make & Model]
DCS	NIKON Diaphot with Mettler heating table
Polarizing Microscopy	FP82, Mettler FP90 control unit

#### Chemicals and solvents

[0062] Dioxane was dried by heating while recirculating across potassium and distilled off under gas shielding. Tetrahydrofurane was initially heated while recirculating across potassium hydroxide, distilled off, heated again while recirculating across potassium and finally distilled off under gas

shielding. Methylene chloride was dried by heating while recirculating across potassium hydride and distilled off under gas shielding. All further solvents were distilled via filler body columns and used without further drying. Triethylamine was heated while recirculating across potassium hydroxide and distilled off under gas shielding. Acrylic acid chloride was purified by double fractionated distillation under gas shielding with 2,6-di-tertiary-butyl-p-cresol as a stabilizer. All other chemicals used were commercially available in sufficiently high purity and thus were used without any further purification.

Reference example 1: Manufacture of mesogene diols

**[0063]** The following mesogene diols were produced:

Mesogene diols:

**1** [diagram]

[diagram]

**2a** [formula]

**2b** [formula]

**2c** [formula]

**2d** [formula]

**2e** [formula]

**2f** [formula]

[diagram]

**3a** [formula]

**3b** [formula]

Reference example 1.1: Manufacture of 2,2'-dimethyl-4,4'-dihydroxy-biphenyl (1)

a) 4-chloro-3-methyl-phenylacetate

**[0064]** In a 250 mL bulb with recirculating cooler, 43.0 g (0.30 mol) of 4-chloro-3-methylphenol, 34 mL (0.36 mol) of acetic acid hydride and a few drops of concentrated sulfuric acid are stirred for 2 h at 60°C. After cooling down to room temperature, the reaction mixture is poured into 200 mL of water and stirred for 1 h at room temperature. Subsequently, one extracts with 400 mL diethylether [*German sentence appears to be incomplete*]. The organic phase is dried on magnesium sulfate and the ether is distilled off. The raw product is subsequently distilled in a vacuum (melting point 65-68°C, 20 mbar). Yield: 52.5 g (95% of the theoretical yield) as a colorless liquid.

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

b) 2,2'-dimethyl-4,4'-dihydroxy-biphenyl

**[0065]** 2.08 g (0.016 mol) of nickel dichloride, 20.9 g (0.080 mol) of triphenyl-phosphane (PPh<sub>3</sub>), 30.1 g (0.460 mol) of zinc powder, 2.51 g (0.016 mol) of 2,2'-bipyridine (bpy) and 160 mL of dimethylacetamide (DMAc) are placed in a 500 mL bulb with recirculating cooler. This reaction mixture is heated to 65°C. After the addition of 52.5 g (0.285 mol) of 4-chloro-3-methyl-phenylacetate, the reaction mixture is stirred for 4 h at 70°C. After cooling down to room temperature, the reaction mixture is filtered, subsequently poured onto a 2.5-molar sodium hydroxide solution and stirred overnight. After washing with 300 mL diethylether, the watery phase is acidified with concentrated hydrochloric acid (pH = 1). Subsequently, the watery phase is extracted with 800 mL of diethylether and the diethylether is distilled off. The raw product is distilled in a vacuum (melting point 167-170°C, 0.01 mbar) and subsequently recrystallized twice out of toluol. Yield: 18.5 g (61% of the theoretical yield) as a white solid.

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Melting point: 137-138°C

Reference example 1.2: Preparation of mesogene diols with the aid of azeotropic esterification

**[0066]**

A) General operating instructions: The relevant 4-hydroxybenzoic acid and the relevant aromatic diol together with p-toluol-sulfonic acid in p-xylol are placed in a bulb with a water trap and heated for 24 h while recirculating. After water separation has been completed, the reaction mixture is left to cool down to room temperature and the raw product is filtered out.

B) Compounds produced in accordance with the general operating instructions:

## a) 1,4-phenylene-bis-(4-hydroxybenzoate (2a)

**[0067]** Purification: The raw product is made into a suspension in 100 mL of ethanol, stirred for several hours at room temperature and subsequently filtered out. The product is obtained as a white solid.

Formulation	3.30 g	(0.03 mol)	Hydrochinone
	8.29 g	(0.06 mol)	4-Hydroxybenzoic acid
	0.60 g	(0.003 mol)	p-Toluol-sulfonic acid
	150 mL		p-Xylol

Yield: 8.50 g (81% of the theoretical yield) as a white solid.

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Disintegration ( $T_{on}$ ): 294°C

## b) 2-methyl-1,4-phenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (2b)

**[0068]** Purification: The raw product is made into a suspension in 100 mL of diethylether, stirred for several hours at room temperature and subsequently filtered out. The product is obtained as a white solid.

Formulation	3.72 g	(0.03 mol)	2-Methyl-hydrochinone
	8.29 g	(0.06 mol)	4-Hydroxybenzoic acid
	0.60 g	(0.003 mol)	p-Toluol-sulfonic acid
	150 mL		p-Xylol

Yield: 9.31 g (85% of the theoretical yield) as a white solid.

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Disintegration ( $T_{on}$ ): 276°C

## c) 2,3,5-trimethyl-1,4-phenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (2c)

**[0069]** Purification: The raw product is made into a suspension in 100 mL of diethylether, stirred for several hours at room temperature and subsequently filtered out. Then, the raw product is recrystallized out of 1000 mL of methanol. The product is obtained as a white solid.

Formulation	4.56 g	(0.03 mol)	2,3,5-Trimethyl-hydrochinone
	8.29 g	(0.06 mol)	4-Hydroxybenzoic acid
	0.60 g	(0.003 mol)	p-Toluol-sulfonic acid
	150 mL		p-Xylol

Yield: 6.65 g (57% of the theoretical yield) as a white solid.

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Disintegration ( $T_{on}$ ): 298°C

## d) 4,4'-biphenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (3a)

**[0070]** Purification: Recrystallization out of 1500 mL of cyclohexanon.

Formulation	8.75 g	(0.047 mol)	4,4'-Dihydroxybiphenyl
-------------	--------	-------------	------------------------

	12.98 g (0.094 mol)	4-Hydroxybenzoic acid
	2.00 g (0.01 mol)	p-Toluol-sulfonic acid
	250 mL	p-Xylol

Yield: 15.40 g (77% of the theoretical yield)

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

5 Disintegration ( $T_{on}$ ): 320°C

e) 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (3b)

10 **[0071]** Purification: Recrystallization out of 700 mL of 1,4-dioxane.

Formulation	9.43 g (0.044 mol)	4,4'-2,2'-Dimethyl-dihydroxy-biphenyl
	12.19 g (0.088 mol)	4-Hydroxybenzoic acid
	2.00 g (0.01 mol)	p-Toluol-sulfonic acid
	250 mL	p-Xylol

Yield: 14.73 g (74% of the theoretical yield)

Characterization:

15 [sequence of numbers and abbreviations]

Disintegration ( $T_{on}$ ): 242°C

e) 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (3b)

20 Reference example 1.3: Preparation of mesogene diols via protected 4-hydroxybenzoic acids

A) General operating instructions

i) Introduction of a protection group at the hydroxy function of 4-hydroxybenzoic acid

25 **[0072]** The relevant 4-hydroxybenzoic acid is dissolved in 1 M of watery sodium lye. At 0°C, chiroformic acid benzylester is added in droplets. The reaction mixture is stirred for 2 h and subsequently poured into 2 M of hydrochloric acid. The precipitation obtained is filtered off and recrystallized.

30 ii) Preparation of hydroxy-protected mesogene diols

35 **[0073]** The protected 4-hydroxybenzoic acid is dissolved in 1,2-dichloroethane. Thionylchloride is mixed into the solution which is subsequently heated for 2 h while recirculating. The solvent and 'unreacted' thionylchloride are distilled off under vacuum. The resultant acid chloride is dissolved in 1,2-dichloroethane and added in droplets to a solution of an aromatic diol and triethylamine in 1,2-dichloroethane. This reaction mixture is heated for 2 h while recirculating, and subsequently cooled down to room temperature and filtered. 1,2-Dichloroethane is distilled off under vacuum, the residue is absorbed in chloroform and washed with water. The organic phase is dried on  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Subsequently, 40 the chloroform is distilled off and the raw product is purified by recrystallization.

iii) Liberation of the mesogene diol by catalytic removal of the protection groups

45 **[0074]** The protected mesogene diol together with palladium is placed onto active charcoal (5%) in tetrahydrofurane. This reaction mixture is saturated with hydrogen and subsequently stirred overnight at 40°C in a hydrogen atmosphere. Subsequently, the reaction mixture is filtered and the THF is distilled off.

B) Compounds produced in accordance with the general operating instructions:

50 a) Benzyloxy-4-hydroxybenzoic acid

**[0075]** Purification: Recrystallization out of 1200 mL of acetone/water at 1:1

Formulation	20.00 g (0.143 mol)	4-Hydroxybenzoic acid
	29.6 g (0.173 mol)	Chloroformic acid benzylester
	300 mL	1 M sodium lye
	500 mL	2 M hydrochloric acid

Yield: 29.3 g (75% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

5

b) Benzyloxy-4-hydroxyvanillin acid

[0076] Purification: Recrystallization out of a mixture of 450 mL of water and 250 mL acetone.

Formulation	18.90 g	(0.11 mol)	Vanillin acid
	25.60 g	(0.15 mol)	Chloroformic acid benzylester
	400 mL		1 M sodium lye
	1000 mL		2 M hydrochloric acid

10

Yield: 20.3 g (61% of the theoretical yield)

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

15

c) 2-tertiary butyl-1,4-phenylene-bis-(4-benzylcarbonato)benzoate

[0077] Purification: Recrystallization out of 1000 mL of cyclohexane

Formulation	35.52 g	(0.13 mol)	Benzyloxy-4-hydroxybenzoic acid
	12 mL	(0.17 mol)	Thionchloride
	150 mL		1,2-Dichloroethane
	9.72 g	(0.06 mol)	Tertiary butylhydrochinon
	37 mL	(0.26 mol)	Triethylamine
	200 mL		1,2-Dichloroethane

20

Yield: 17.2 g (43% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

d) 2-Phenyl-1,4-phenylene-bis-(4-benzylcarbonato)benzoate

25

[0078] Purification: Recrystallization out of 1000 mL of cyclohexane

Formulation	29.3 g	(0.11 mol)	Benzyloxy-4-hydroxybenzoic acid
	12 mL	(0.17 mol)	Thionchloride
	150 mL		1,2-Dichloroethane
	7.91 g	(0.043 mol)	Phenylhydrochinon
	31 mL	(0.22 mol)	Triethylamine
	200 mL		1,2-Dichloroethane

30

Yield: 16.0 g (54% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

e) 2-tertiary butyl-1,4-phenylene-bis-(3-methoxy-4-benzylcarbonato)benzoate

35

[0079] Purification: From a THF solution re-precipitated in ice water

Formulation	12.04 g	(0.04 mol)	Benzyloxy-vanillin acid
	7.3 mL	(0.1 mol)	Thionchloride
	70 mL		1,2-Dichloroethane
	2.66 g	(0.016 mol)	Tertiary butylhydrochinon
	11.4 mL	(0.08 mol)	Triethylamine
	130 mL		1,2-Dichloroethane

Yield: 5.98 g (51% of the theoretical yield)

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

5

f) 2-tertiary butyl-1,4-phenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (2d)

[0080]

Formulation	22.6 g (0.033 mol)	2-Butyl-1,4-phenylene-bis-(4-benzylcarbonato)benzoate
	2.5 g	Palladium on active charcoal (5%)
	200 mL	THF

10

Yield: 12.0 g (89% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Disintegration ( $T_{on}$ ): 288°C

15

g) 2-Phenyl-1,4-phenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate (2e)

[0081]

Formulation	15.9 g (0.023 mol)	2-Phenyl-1,4-phenylene-bis-(4-benzylcarbonato)benzoate
	2.5 g	Palladium on active charcoal (5%)
	200 mL	THF

20

Yield: 9.5 g (96% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Disintegration ( $T_{on}$ ): 290°C

25

h) 2-Tertiary butyl-1,4-phenylene-bis-(3-methoxy-4-hydroxy)benzoate (2f)

[0082] Purification: From isopropanol re-precipitated in water

Formulation	11.45 g (0.016 mol)	2-Tertiary butyl-1,4-phenylene-bis-(3-methoxy-4-benzylcarbonato)benzoate
	1 g	Palladium on active charcoal (5%)
	100 mL	THF

30

Yield: 4.7 g (63% of the theoretical yield) as a yellowish solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Melting point: 116°C

35

Reference example 2: Manufacture of crosslinkable spacer units 3,4-di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid

[0083]

40

[diagram]

a) 3,4-Di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid

45

[0084] 10.93 g (0.06 mol) of 3,4-dihydroxybenzoic acid ethylester are placed into 200 mL of 2-butanone. After the addition of 5.3 g (0.133 mol) of sodium hydroxide, 19.9 g (0.133 mol) of sodium iodide and 17.74 g (0.133 mol) of 6-chlorohexanol, the reaction mixture is stirred for 20 h at 60°C. Subsequently, the 2-butanone is distilled off. The residue is absorbed by 300 mL 0.4 M of a sodium hydroxide solution and extracted, four times, with 100 mL of diethylether. The ether phases are merged and concentrated at a rotary evaporator. The residue is dissolved in 200 mL of methanol. After the addition of 60 mL of a 4.5 M sodium hydroxide solution, the reaction mixture is stirred for

50

20 h while recirculating. After concentration of the reaction mixture at a rotary evaporator, the residue is absorbed by 200 mL 0.4 M of a sodium hydroxide solution and washed, three times, with 100 mL of diethylether. The watery phase is subsequently acidified with concentrated hydrochloric acid (pH = 1). The precipitated product is filtered off and recrystallized out of 500 mL of water.

5 Yield: 14.3 g (67% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Melting point: 133-135°C

10 b) 3,4-Di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid

[0085] 13.6 g (0.04 mol) of 3,4-di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid, 9.6 g (0.06 mol) of N,N-diethyl-aniline and 100 mg of 2,6-di-tertiary-butyl-p-cresol as a stabilizer are placed into 150 mL of 1,4-dioxane and heated to 60°C. At 60°C, 6.9 mL (0.085 mol) of acrylic acid chloride is added as droplets at a slow rate so that the reaction temperature will not exceed 65°C. The reaction mixture is stirred for 2.5 h at 60°C. After the solution has cooled down to room temperature, it is poured onto ice water while being stirred. A precipitation of 3,4-di-(6-acryloyloxy-hexyloxy)benzoic acid is obtained, dried and recrystallized out of isopropanol.

Yield: 13.1 g (71% of the theoretical yield) as a white solid

20 Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

Melting point: 90-92°C

Example 1: Preparation of tetra-acrylates

25 [0086] The following tetra-acrylates were manufactured:

Tetra-acrylates:

30 [diagram]

14a [formula]

14b [formula]

35 [diagram]

14c [formula]

14d [formula]

40 A) General operating instructions for the preparation of tetra-acrylates with the aid of acidic chloride

i) Preparation of the acidic chloride

45 [0087] The relevant spacer-carrying hydroxybenzoic acid is suspended in methylene chloride. While applying cooling with ice, an 8 to 10 molar excess of oxalyl chloride is added slowly in droplets. This reaction mixture is stirred at room temperature until no further gas development can be observed. A clear solution is obtained from which the methylene chloride and 'unreacted' oxalyl chloride is distilled off under vacuum. The residual acidic chloride is converted further without further purification.

50 ii) Conversion of the acidic chloride with mesogene diols

55 [0088] The relevant mesogene diol together with triethylamine and 2,6-di-tertiary-butyl-p-cresol as a stabilizer (for acrylates only) is placed in THF. The acid chloride is dissolved in THF and added in droplets while being cooled by ice. Subsequently, this mixture is stirred for 24 h at room temperature. Then, the mixture is filtered and concentrated at the rotation evaporator. The residue is absorbed by chloroform and extracted with water three times. The solvents are then evaporated, the raw product obtained is dried under vacuum and purified by re-crystallization or column chromatography.

B) Tetra-acrylates produced in accordance with the general operating instructions:

60

a) Tetra-acrylate 14a



**[0089]** Purification: Column chromatography (chloroform: acetic acid ethylester 40:1)

Formulation	3.55 g ( $7.68 \times 10^{-3}$ mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoic acid
	6 mL (0.070 mol)	Oxalyl chloride
	40 mL	Methylene chloride
	1.21 g ( $3.45 \times 10^{-3}$ mol)	1,4-Phenylene-bis-(4-hydroxy)-benzoate
	2 mL (0.014 mol)	Triethylamine
	100 mL	THF
	50 mg	2,6-Di-tertiary-butyl-p-cresol

Yield: 1.84 g (43% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

**[0090]** Thermal behavior: Cr 121 N 127 I (DSC, 2. heating up, heating rate 10 K/min, 2% sulfur by weight).

b) Tetra-acrylate **14b**

**[0091]** Purification: Column chromatography (chloroform: acetic acid ethylester 40:1)

Formulation	2.00 g ( $4.32 \times 10^{-3}$ mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoic acid
	3.5 mL (0.041 mol)	Oxalyl chloride
	30 mL	Methylene chloride
	0.71 g ( $1.94 \times 10^{-3}$ mol)	1,4-Methyl-1,4-phenylenebis-(4-hydroxy)-benzoate
	1 mL (0.007 mol)	Triethylamine
	80 mL	THF
	50 mg	2,6-Di-tertiary-butyl-p-cresol

Yield: 1.65 g (68% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

**[0092]** Thermal behavior: Cr 107 N 122 I (DSC, 2. heating up, heating rate 10 K/min, 2% sulfur by weight).

c) Tetra-acrylate **14c**

**[0093]** Purification: Column chromatography (chloroform: acetic acid ethylester 40:1)

Formulation	3.04 g ( $6.57 \times 10^{-3}$ mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoic acid
	5 mL (0.058 mol)	Oxalyl chloride
	40 mL	Methylene chloride
	1.26 g ( $2.95 \times 10^{-3}$ mol)	4,4'-Biphenylene-bis-(4-hydroxy)-benzoate
	1.5 mL (0.01 mol)	Triethylamine
	100 mL	THF
	50 mg	2,6-Di-tertiary-butyl-p-cresol

Yield: 2.79 g (72% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

**[0094]** Thermal behavior: Cr 123 N 155 I (DSC, 2. heating up, heating rate 10 K/min, 2% sulfur by weight).

d) Tetra-acrylate **14d**

**[0095]** Purification: Column chromatography (chloroform: acetic acid ethylester 40:1)

Formulation	3.05 g ( $6.60 \times 10^{-3}$ mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoic acid
	5.5 mL (0.064 mol)	Oxalyl chloride
	40 mL	Methylene chloride
	1.34 g ( $2.95 \times 10^{-3}$ mol)	2,2'-Dimethyl-4,4'-biphenylene-bis-(4-hydroxy)benzoate

	1.5 mL	(0.01 mol)	Triethylamine
	100 mL		THF
	50 mg		2,6-Di-tertiary-butyl-p-cresol

Yield: 1.66 g (42% of the theoretical yield) as a white solid

Characterization:

[sequence of numbers and abbreviations]

5 **[0096]** Thermal behavior: Cr 132 N 143 I (polarizing microscope)

Example 2: Manufacture of a cholesteric liquid crystal mixture

10 **[0097]** A solution comprising 20 parts of a cholesterin mixture comprising 93.85% by weight of the achiral tetra-acrylate **14c** and 6.15% by weight of the chiral compound of formula B

[diagram]

(B)

15 is dissolved with 3 parts of the photo-initiator Irgacure 184 (1-hydroxy-cyclohexylphenyl ketone) in 77 parts of methylethyl ketone. The mixture obtained thus was, as described in WO-A-99/11733, applied to a 15  $\mu\text{m}$  thick polyethylene-terephthala foil with the aid of a pouring device, dried at 60°C and crosslinked by radiation with UV light. The dry coating thickness was 2.5  $\mu\text{m}$ . The coating displayed a coloring of  $\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$ , dependent on the viewing angle.

20

## Patent Claims

1. Polymerizable liquid crystalline compounds **characterized by** the general formula (I)

5 [diagram] (I)

whereby

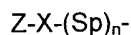
A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> are the same or different and each stand for a crosslinkable group;

10 the remainders X are the same or different and each stand for a simple compound -O-, -S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -NR-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O- or -NR-CO-NR, wherein R stands for H or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; and

15 M stands for a mesogene group.

2. Compounds according to claim 1 **characterized in that** A<sup>2</sup> is always in ortho position to A<sup>1</sup>.

- 20 3. Compounds according to one of the previous claims **characterized in that** A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> independently of each other stand for a group of the formula



25 whereby

Z stands for a crosslinkable remainder;

X has one of the above-mentioned meanings;

30 Sp stands for a spacer, comprising 1 to 30 C-atoms, whereby the carbon chain is possibly interrupted by oxygen in ether function, sulfur in thioether function or by non-neighboring imino or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl imino groups; and

35 n stands for 0 or 1.

4. Compounds according to claim 3 **characterized in that** Z is selected from:

[diagram]

40 [diagram]

[diagram]

45 -N=C=Of-, -N=C=S- and -O-C=N

whereby the remainders R independently of each other stand for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

5. Compounds according to claims 3 or 4 **characterized in that** Sp is selected from:

50 [formula]

[formula]

55 [formula]

[formula]

whereby m stands for 1 to 3 and p for 1 to 12.

- 60 6. Compounds according to one of the previous claims **characterized in that** M is selected from groups of the general formula II:

[formula]

(II)

whereby

X has above-mentioned meanings, and

Q may stand for substituted alkylene or for a substituted aromatic bridge group.

7. Compounds according to claim 6 **characterized in that** the aromatic bridge group is selected from

[diagram]

and their substituted analogues.

8. A method for the manufacture of compounds according to claim 1 **characterized in that** the compounds of formula III

[diagram]

(III)

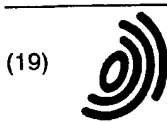
wherein A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> have the above-mentioned meanings and X' stands for a reactive lateral group, are converted with a mesogene compound of the general formula IV

[formula]

(IV)

wherein M has the above-mentioned meanings and X'' stands for a reactive lateral group, whereby X' and X'' are selected such that they together are capable of forming the X group.

9. A method according to claim 8 whereby a mesogene of formula IV, where X'' stands for OH, is converted with a compound of formula III, where X' stands for -COOH or -COHal with Hal = F, Cl, Br, or I.
10. A composition comprising at least one compound according to claims 1 to 7 and possibly further constituents selected from cholesteric, possibly crosslinkable compounds, inorganic pigments, dyestuffs and possibly polymerizable thinning agents or carriers.
11. Pigments comprising at least one compound according to claims 1 to 7 in crosslinked form.
12. Coating compound comprising a composition according to claim 10 or a pigment according to claim 11.
13. Application of a compound according to claims 1 to 7 for the manufacture of optical elements, such as in particular filters and polarizers, coating compounds, effect foils, cosmetic agents and single or multi-layered cholesteric effect pigments.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 142 863 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.7: **C07C 69/94**, C09K 19/20,  
C09K 19/38, C09K 19/00

(21) Anmeldenummer: 01108302.9

(22) Anmeldetag: 02.04.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 03.04.2000 DE 10016524

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
67056 Ludwigshafen (DE)

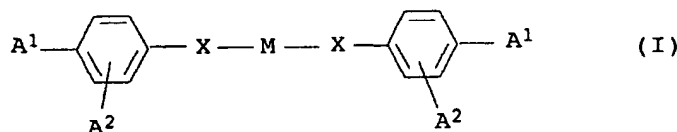
(72) Erfinder:  
• **Prechtl, Frank**  
60318 Frankfurt (DE)  
• **Parker, Robert**  
68161 Mannheim (DE)

- **Schuhmacher, Peter**  
68163 Mannheim (DE)
- **Schneider, Norbert**  
67122 Altrip (DE)
- **Haremza, Sylke**  
69151 Neckargemünd (DE)
- **Schmidt, Hans-Werner**  
95444 Bayreuth (DE)
- **Schmitt, Gerold**  
64297 Darmstadt (DE)

(74) Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**  
Patentanwälte,  
**Reitstötter, Kinzebach & Partner,**  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen (DE)

(54) **Polymerisierbare Flüssigkristalle**

(57) Die Erfindung betrifft polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen gekennzeichnet durch die allgemeine Formel (I)



worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils für eine vernetzbare Gruppe stehen; die Reste X gleich oder verschieden sind und jeweils für eine Einfachbindung, -O-, -S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O- oder -NR-CO-NR stehen, worin R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht; und M für eine mesogene Gruppe steht, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung cholesterischer Phasen.

EP 1 142 863 A2

## Beschreibung

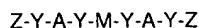
[0001] Die Erfindung betrifft neuartige polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, Zusammensetzungen, welche diese Verbindungen enthalten, sowie Beschichtungsmassen und Pigmente auf Basis dieser Verbindungen zu verschiedensten Anwendungszwecken.

[0002] Orientierte, niedermolekulare Flüssigkristalle lassen sich durch UV-Polymerisation permanent fixieren, da die UV-Polymerisation so schnell abläuft, dass keine Relaxation der orientierten Flüssigkristalle möglich ist. Setzt man vernetzbare cholesterische Flüssigkristalle oder vernetzbare Mischungen aus nematischen Flüssigkristallen und chiralen Dotierstoffen ein, so erhält man durch die UV-Polymerisation cholesterische Netzwerke, die die charakteristischen optischen Eigenschaften einer cholesterischen Mesophase zeigen. Von besonderer Bedeutung ist, dass es durch Ausbildung solcher Netzwerke gelingt, den Farbfloppereffekt, also die Eigenschaft eines cholesterischen Flüssigkristalles, je nach Betrachtungswinkel unter einer anderen Farbe zu erscheinen, zu stabilisieren. Dadurch wird die Herstellung von cholesterischen Effekt- oder Farbfloppigmenten wesentlich vereinfacht.

[0003] Cholesterische Pigmente sind formanisotrope, plättchenförmige Teilchen, die über mehrere Prozessschritte aus der photovernetzbar, cholesterischen Ausgangsmischung hergestellt werden. Diese Ausgangsmischung muß in ihrer Mesophase in einen orientierten Film überführt und durch anschließende UV-Polymerisation fixiert werden. Gleichzeitig wird in diesem Schritt auch die Dicke der plättchenförmigen Partikel festgelegt. Das resultierende cholesterische Netzwerk muß dann in einem weiteren Prozessschritt zu Pigmentpartikeln gemahlen werden.

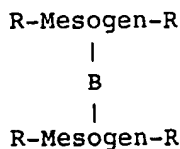
[0004] Cholesterische Farbfloppigmente unterschiedlicher Zusammensetzung sind bereits bekannt. Farbfloppigmente auf Siloxanbasis werden z.B. in der EP-A-0 601 483 beschrieben. Dazu wurden cyclische Siloxane, die sowohl chirale als auch mesogene Seitengruppen tragen, über an den mesogenen Seitengruppen befindliche Acrylat- oder Methacrylateinheiten vernetzt und zu Pigmenten verarbeitet.

[0005] Aus der WO-A-97/27252 sind Farbfloppigmente bekannt, welche durch Polymerisation von Gemischen aus einem chiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomer, einem achiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomer und einer chiralen Verbindung, und einem polymeren Bindemittel und/oder einer monomeren, polymerisierbaren Verbindung und/oder einem Dispergierhilfsmittel zugänglich sind. Ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Farbfloppigmenten sowie zahlreiche verschiedene Typen vernetzbarer cholesterischer Gemische sind in der WO-A-99/11733 beschrieben. Geeignete achirale flüssigkristalline polymerisierbare Monomere besitzen dabei die allgemeine Formel



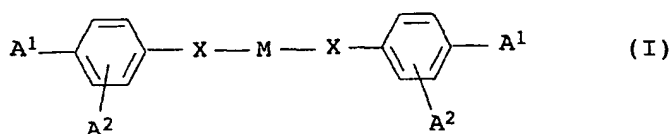
worin M für eine mesogene Gruppe, A für eine Spacergruppe, Y für verschiedene Brückengruppen und Z für eine polymerisierbare Endgruppe steht. Bevorzugte Reste Z sind dabei Acrylatreste. Jedes Monomer weist dabei bevorzugt zwei polymerisierbare Gruppen Z auf.

[0006] Aus der EP-A-0 675 186 sind photovernetzbare Flüssigkristalle bekannt, welche je Molekül vier vernetzbare Gruppen enthalten. Die Verbindungen besitzen folgende allgemeine Formel



worin das Mesogen eine linear aufgebaute dreikernige Gruppe darstellt, B eine die beiden Mesogene verbindende Brücke bedeutet und R jeweils einen vernetzbaren Rest darstellt. Das Mesogen umfasst bevorzugt drei verbrückte p-Phenylengruppen und die vernetzbaren Reste R sind jeweils endständig in p-Position angeordnet. Diese Verbindungen werden zur Herstellung optischer Bauelemente verwendet. Ihre Brauchbarkeit zur Herstellung von vernetzten cholesterischen Effektpigmenten wurde nicht untersucht. Nachteilig ist bei diesen Verbindungen, dass die erzielbare Vernetzungsdichte pro Mesogen-Einheit gering ist.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung verbesserter vernetzbarer achiraler flüssigkristalliner Monomere, insbesondere solcher, welche die Herstellung flüssigkristalliner Polymere mit höherer Vernetzungsdichte ermöglichen. Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch Bereitstellung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel (I)



worin

10 A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils für eine vernetzbare Gruppe stehen;

die Reste X gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, sind und jeweils für eine Einfachbindung, -O-,  
-S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -NR-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O- oder  
-NR-CO-NR steht, worin R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen; und

15

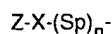
M für eine mesogene Gruppe steht.

[0008] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich dadurch aus, dass sie einerseits zur Aus-  
bildung einer flüssigkristallinen Phase befähigt sind und diese aufgrund des erhöhten Anteils an vernetzbaren Gruppen  
20 besonders gut und dauerhaft stabilisieren können.

[0009] Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei sich A<sup>2</sup>  
jeweils in ortho-Stellung zu A<sup>1</sup> befindet.

[0010] Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander  
jeweils für eine Gruppe der Formel

25



stehen, worin

30

Z für einen vernetzbaren Rest steht;

x eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt;

Sp für einen Spacer, umfassend 1 bis 30 C-Atome, steht, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff  
in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogrup-  
pen unterbrochen ist; und

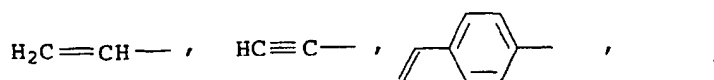
35

n für 0 oder 1 steht.

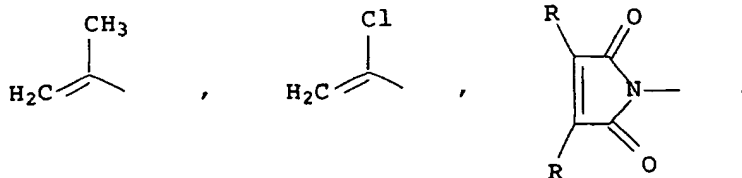
Vorzugsweise besitzen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> die gleiche Bedeutung.

[0011] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist Z ausgewählt unter:

40

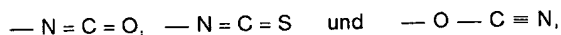
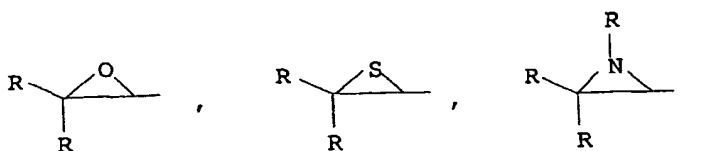


45



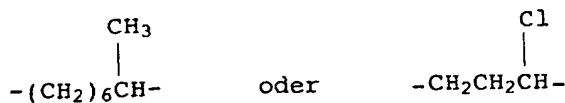
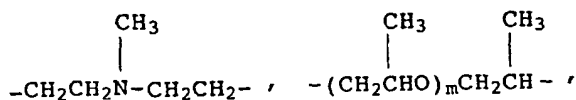
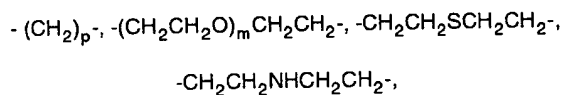
50

55



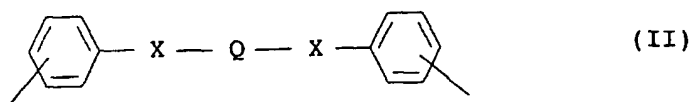
wobei die Reste R unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i- oder t-Butyl stehen.

[0012] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist Sp ausgewählt unter:



wobei m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

[0013] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist M ausgewählt unter Gruppen der allgemeinen Formel II:



worin

45 X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, und

Q für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, wie z.B. lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, oder eine gegebenenfalls substituierte aromatische Brückengruppe steht.

50 [0014] Bevorzugte aromatische Brückengruppen sind ausgewählt unter



5

10

15

20

und den substituierten Analoga davon. Substituierte Analoga dieser Brückengruppen können pro aromatischem Ring 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Substituenten, vorzugsweise einen oder zwei Substituenten je Ring oder je Brückengruppe tragen. Geeignete Substituenten sind ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl gemäß obiger Definition, Nitro, Halogen, wie F, Cl, Br, I, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wobei der Alkylrest wie oben definiert ist.

**[0015]** Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei dem man eine Verbindung der Formel III

25



30

worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X' für eine reaktive Seitengruppe steht, mit einer Mesogen-Verbindung der allgemeinen Formel IV



35

worin M die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und X'' für eine reaktive Seitengruppe steht, umgesetzt, wobei X' und X'' so gewählt sind, daß sie zusammen zur Ausbildung der Gruppe X befähigt sind.

**[0016]** Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem man ein Mesogen der Formel IV, worin X'' für OH steht mit einer Verbindung der Formel III, worin X' für -COOH oder -COHal mit Hal = F, Cl, Br oder I steht, umsetzt.

40

**[0017]** Die Erfindung betrifft ferner eine Zusammensetzung enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I und gegebenenfalls weitere Bestandteile, ausgewählt unter cholesterischen, gegebenenfalls vernetzbaren Verbindungen, anorganischen Pigmenten, Farbmitteln, Photoinitiatoren, Verlaufshilfsmitteln, UV-Stabilisatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls polymerisierbaren Verdünnungsmitteln oder Trägern.

**[0018]** Bevorzugt verwendete cholesterische Verbindungen sind z.B. chirale Verbindungen der allgemeinen Formeln Xa, b, c und d

45



50



55



worin

Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzt,

5 Sp für einen Spacer gemäß obiger Definition steht,

10  $X^2$ ,  $X^3$  und  $X^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- stehen, wobei mindestens eine der Gruppen  $X^3$  und  $X^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet, und R für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht;

$X^5$  die für  $X^2$ ,  $X^3$  und  $X^4$  angegebenen Bedeutungen besitzt oder für -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-, -N=CH- oder -N≡N- steht,

15 M für eine mesogene Gruppe gemäß obiger Definition steht,

p1 für einen Rest, ausgewählt unter Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Acyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert durch ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht,

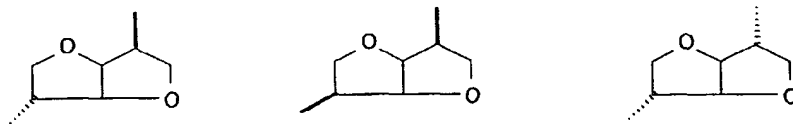
n für eine Zahl von 1 bis 6 steht und

Ch ein n-wertiger chiraler Rest ist.

25

[0019] Reste Ch sind beispielsweise

30

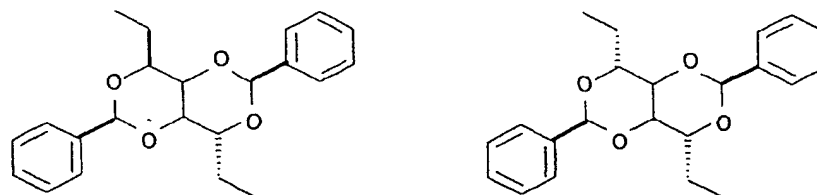


35



40

45



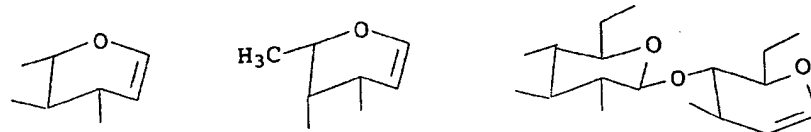
50

55

5

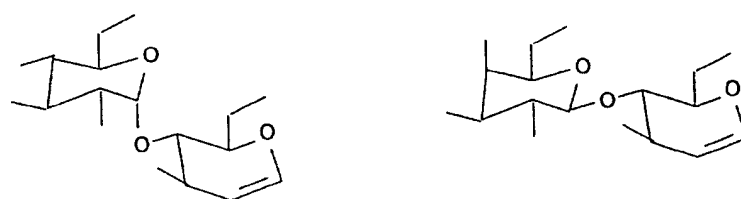


10



15

20



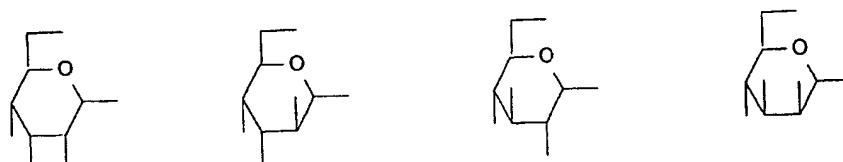
25

30

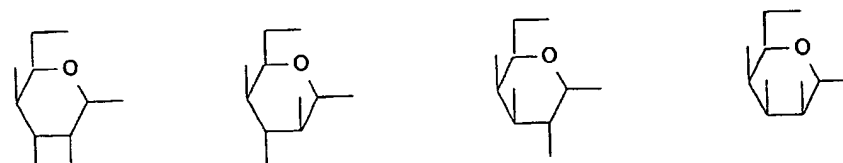


35

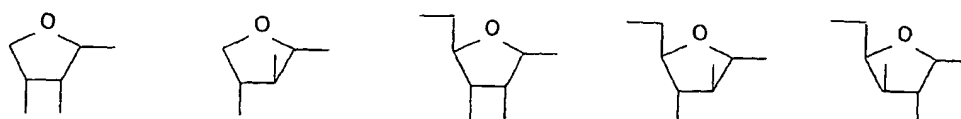
40



45

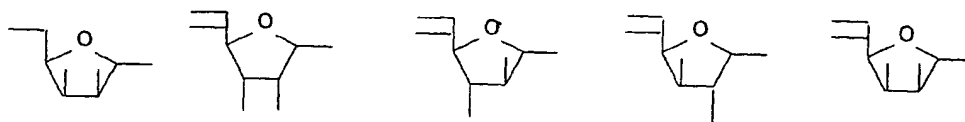


50

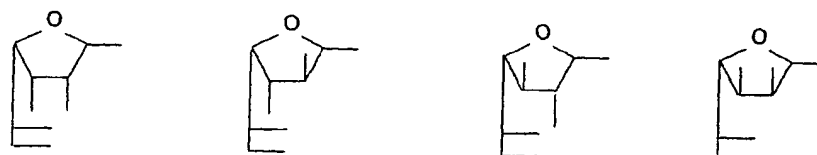


55

5

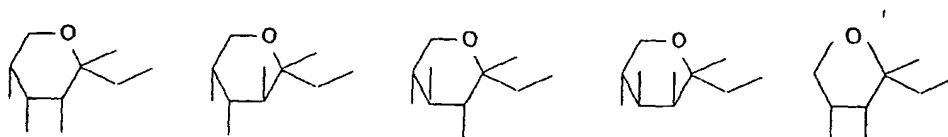


10



15

20

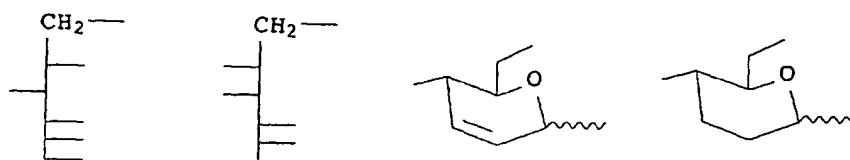


25

30



35

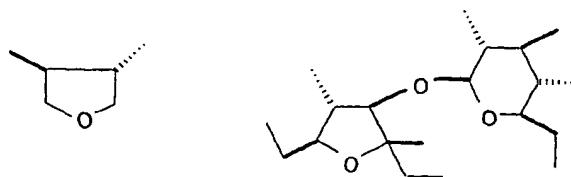


40

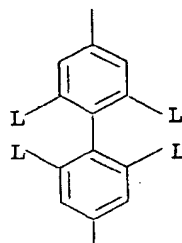
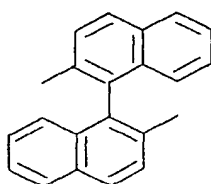
45



50



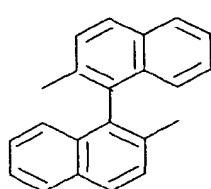
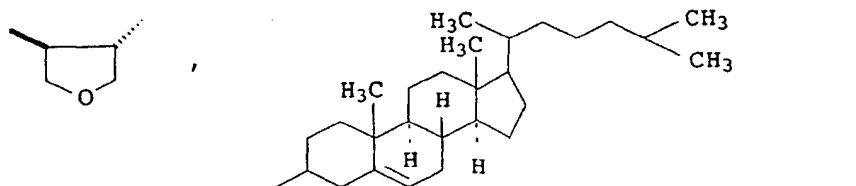
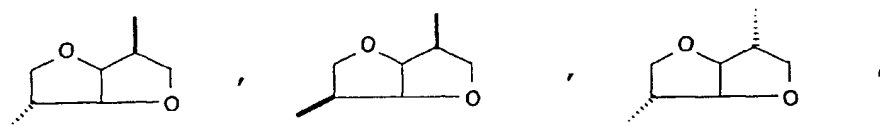
55



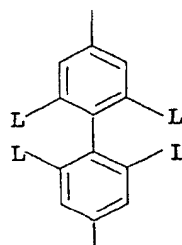
wobei

L C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

[0020] (Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).  
[0021] Besonders bevorzugt sind z. B.



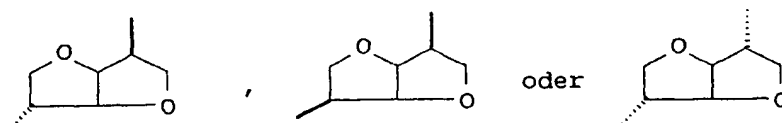
oder



[0022] Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 42 280 und in den älteren deutschen Patentanmeldungen 19520660.6 und 19520704.1 genannt.

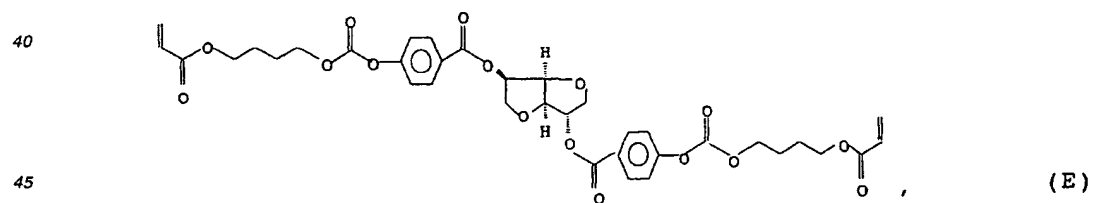
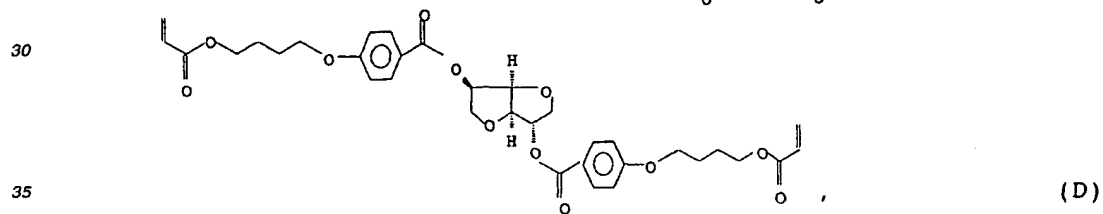
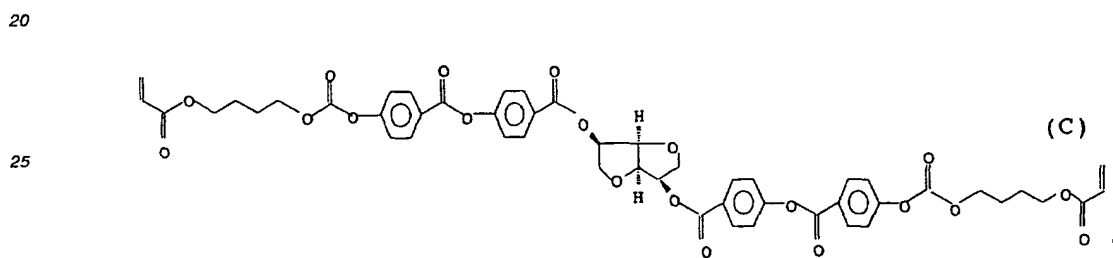
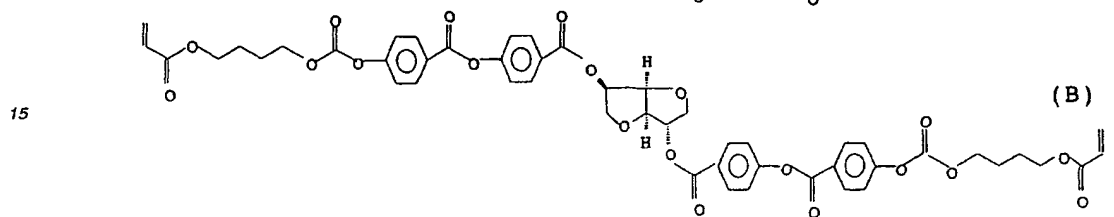
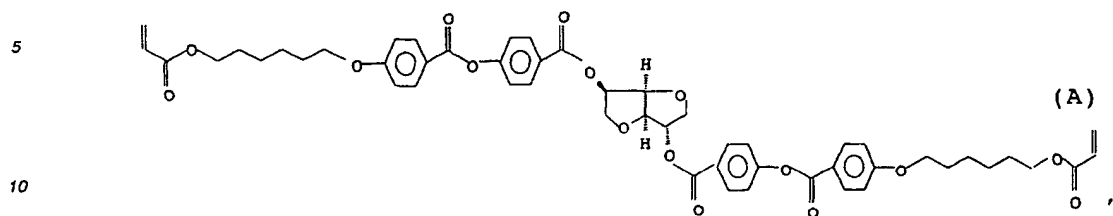
[0023] Eine weitere bevorzugt verwendete Gruppe umfasst chirale Verbindungen der Formel Xb oder Xd, worin

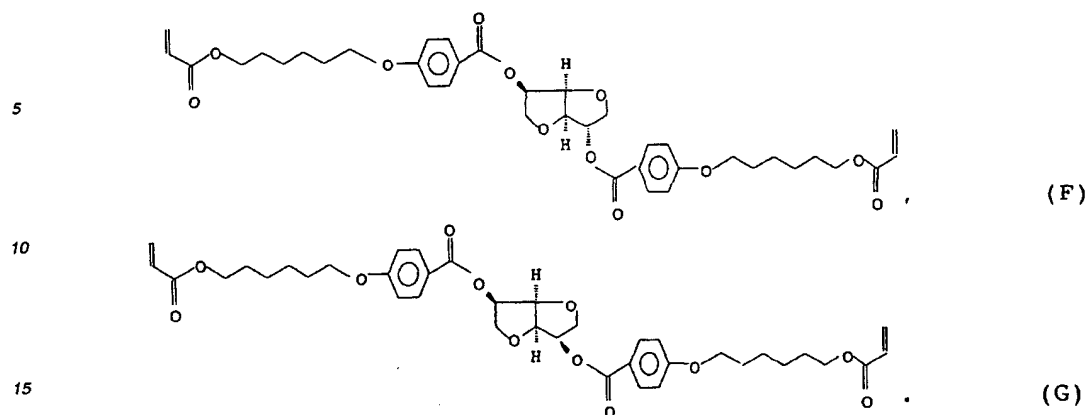
n gleich 2 ist,  
Z<sup>1</sup> für H<sub>2</sub>C=CH- steht und  
Ch für einen chiralen Rest der Formel



steht und  
Sp, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> und M wie oben definiert sind.

[0024] Besonders bevorzugte chirale Komponenten sind folgende Verbindungen (A) bis (G):





[0025] Werden die nichtchiralen Verbindungen der Formel I in Kombination mit obigen chiralen Verbindungen verwendet, so liegt das molare Verhältnis von nichtchiraler Verbindung der Formel I zu chiraler Verbindung der Formel Xa, b, c oder d im Bereich von etwa 1:0,01 bis 1:0,3, insbesondere 1:0,01 bis 1:0,25.

[0026] Polymerisiert man die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen, so lässt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z.B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall von Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisierbare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevorzugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so dass beispielsweise Urethane gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muss in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepasst werden, dass einerseits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht beeinträchtigt wird. Die Menge des Vernetzungsmittels hängt daher von der speziellen Anwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten ist eine größere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z.B. für Display-Orientierungsschichten ist eine geringere Menge Vernetzungsmittel erforderlich. Die Menge des Vernetzungsmittels kann durch wenige Vorversuche ermittelt werden.

[0027] Eine weitere Modifizierung der aus den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z.B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

[0028] Neben den Verbindungen der Formeln I und Xa bis d können noch weitere Verbindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise kommerziell erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

[0029] Weitere Zusatzstoffe können auch Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Stabilisatoren wie insbesondere UV-Stabilisatoren, Verlaufshilfsmittel, Photoinitiatoren, Dispergiermittel und dergleichen sein.

[0030] Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, bei den organischen Verbindungen z.B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

[0031] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Pigmente, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I in vernetzter Form. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I lassen sich in Kombinationen mit herkömmlichen chiralen Verbindungen, insbesondere Verbindungen obiger Formel Xa bis d, in an sich bekannter Weise zu cholesterischen Effektpigmenten verarbeiten. Dazu wird in an sich bekannter Weise ein vernetzbares Gemisch dieser

Verbindungen auf einen Träger, z.B. durch Spritzen, Rollen, Rakeln, Walzen, Drucken oder Gießen aufgebracht, die cholesterische Phase ausgebildet, d.h. orientiert, vernetzt und gegebenenfalls getrocknet. Die so gebildete cholesterische Effektschicht kann dann in an sich bekannter Weise vom Träger entfernt werden, wobei die anfallenden Flocken dann gegebenenfalls weiter zerkleinert und klassiert werden. Bevorzugt verarbeitet man gießfähige Gemische in Gießvorrichtungen und unter Bedingungen, wie sie z.B. in der WO-A-99/11733 beschrieben sind, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0032]** Die Schichtdicke der plättchenförmigen Pigmente beträgt dabei 0,5 bis 20 µm, insbesondere 0,5 bis 10 µm, wie z.B. 0,5 bis 3 µm.

**[0033]** Der Durchmesser der erfindungsgemäßen Pigmente beträgt etwa 1 bis 500 µm, insbesondere etwa 3 bis 100 µm oder 3 bis 30 µm und etwa das 2- bis 20-fache der Pigmentdicke.

**[0034]** Die Pigmente können auch als Mehrschichtpigmente mit einer oder mehreren cholesterischen Schichten, einer oder mehreren Absorberschichten oder einer oder mehreren pigmentierten Absorberschichten ausgebildet sein. Diese sind beispielsweise nach den in der WO-A-99/11719, WO-A-99/11733 oder PCT/EP 99/03106 beschriebenen Verfahren zugänglich, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0035]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft eine Beschichtungsmasse enthaltend eine Zusammensetzung oder ein Pigment gemäß obiger Definition. Bevorzugte Beschichtungsmassen sind insbesondere Farben und Lacke, welche neben den erfindungsgemäßen Pigmenten oder Zusammensetzungen üblicherweise in Farben und Lacken verwendete Zusätze, insbesondere polymere Bindemittel, Dispergiemittel und Verdünnungsmittel enthalten. Geeignete Zusätze sind dem Fachmann bekannt und z.B. in der WO-A-99/11733 beschrieben worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0036]** Die Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung zur Herstellung von optischen Elementen, wie insbesondere Filtern und Polarisatoren, Beschichtungsmassen, Effektfolien, kosmetischen Mitteln und ein- oder mehrschichtigen cholesterischen Effektpigmenten.

**[0037]** Als optische Elemente im Sinne der Erfindung sind alle Gegenstände gemeint, welche die optischen Eigenschaften nematischer und/oder cholesterischer Flüssigkristalle ausnutzen. Im Einzelnen können dies auswahlweise Verzögerungsfolien, Notch-Filter, Farbfilter für Displays, Polarisatoren, aber auch einfach Spiegel für dekorative Zwecke sein. Die dreidimensionale Gestalt der optischen Elemente kann planar, aber auch konkav oder konvex gekrümmt sein. Als besondere Ausführungsform können die polymerisierten Filme auch zu Pigmenten zerkleinert und nach Einarbeitung in übliche Bindemittel über übliche Auftragsverfahren, wie Spritzen, Walzen, Gießen, Sprühen, Rakeln oder Drucken auf einen Träger aufgebracht werden. Bevorzugte Ausführungsform der optischen Elemente ist eine planare Gestalt.

**[0038]** Wesentlich für die Qualität der optischen Elemente ist die Applikation der Verbindungen der allgemeinen Formel I beziehungsweise Mischungen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, da über die Applikationsmethode die optische Qualität der Schichten bestimmt wird. Als Applikationsmethoden eignen sich allgemein Spritzen, Rollen, Walzen, Gießen, Rakeln und Drucken.

**[0039]** Eine bevorzugte Ausführungsform ist hierbei das Auflösen des flüssigkristallinen Materials in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel in Kombination mit gegebenenfalls notwendigen Additiven. Als Lösungsmittel kommen hierbei THF, MEK, Toluol, Ethylacetat, Butylacetat in Frage. Als Additive können Polymerisationsinhibitoren beziehungsweise -initiatoren, Verlaufshilfsmittel, Entlüfter, Haftmittel etc. eingesetzt werden. Die isotrope Lösung wird über ein übliches Auftragswerk auf ein Substrat übertragen. Nach Durchlaufen eines Trockenkanals, wobei das Lösungsmittel entfernt wird, kann der nasse Film mit Hilfe von UV-Strahlung fixiert werden. Die erhaltenen Filme zeigen eine sehr hohe Reflektivität. Diese Filme eignen sich hervorragend als Polarisatoren in LC-Displays. In einer Ausführungsform werden hierzu über Kaschierprozesse mehrere Schichten solcher Filme übereinanderkaschiert und man kann über geeignete Auswahl von Selektivwellenlängen der gewählten Filme einen Polarisator erhalten, welcher das gesamte Licht des sichtbaren Spektrums abdeckt (EP 0 720 041).

**[0040]** Auch Farbfilter lassen sich mit Mischungen herstellen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten. Hierzu können gezielt die benötigten Wellenlängen über dem Fachmann gebräuchliche Auftragsverfahren aufgebracht werden. Eine alternative Auftragsform nutzt die Thermochromie cholesterischer Flüssigkristalle. Durch Einstellung der Temperatur lässt sich die Farbe der cholesterischen Schicht von Rot über Grau nach Blau verschieben. Mit Hilfe von Masken lassen sich gezielt bestimmte Zonen bei definierter Temperatur polymerisieren. Entscheidende Einflussgröße für die Thermochromie und Händigkeit der cholesterischen Mischung, welche Verbindungen der Formel I enthält, ist die Auswahl des chiralen Hilfsstoffs. Er bestimmt die Händigkeit des reflektierten Lichts wie auch die Thermochromie des cholesterischen Systems.

**[0041]** Neben den optischen Eigenschaften von cholesterischen Phasen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, eignet sich auch die nematische Phase dieser Substanzen für die Anwendung in optischen Elementen. Ausgenutzt wird hierbei die Doppelbrechung eines solchen Systems. Angesprochen seien hier vor allem Verzögerungsfolien.

**[0042]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer detaillierten Beschreibung der Synthese bevorzugter Meso-



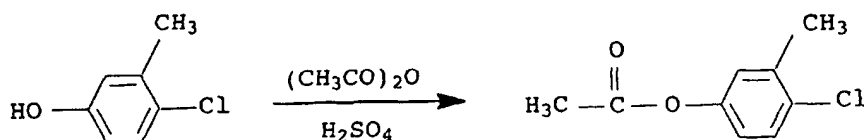
gendiole und anschließender Synthese bevorzugter erfindungsgemäßer flüssigkristalliner polymerisierbarer Monomere der Formel I näher erläutert.

#### A. Synthese der Mesogendiole

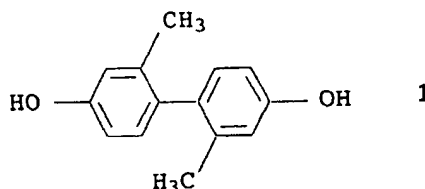
##### 1. Synthese zweikerniger Mesogendiole

[0043] Die Synthese von 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl (1a) erfolgt unter Anwendung bekannter Verfahren (Percec et al., *Macromolecules* (1996) 29, 3727; Colon, J. et al., *J. Org. Chem* (1986) 51, 2627) nach folgendem Reaktionsschema 1:

Reaktionsschema 1



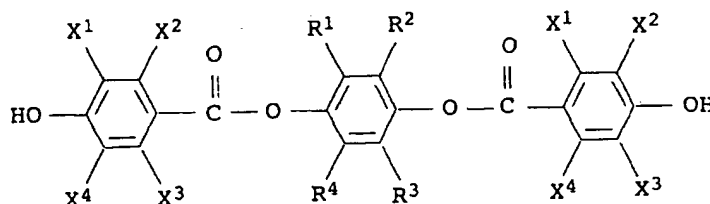
1.  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{PPH}_3$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{bpy}$ ,  $\text{DMAc}$
2.  $\text{NaOH}$  (10% aq.)
3.  $\text{HCl}$  (pH=1)



[0044] Nach der Acetylierung von 4-Chlor-3-methylphenol wird das acetylierte Produkt durch eine Ni(0)-Kopplungsreaktion zu 2,2'-Dimethyl-4,4'-diacetyloxybiphenyl umgesetzt. Die Acetylgruppe wird durch basische Hydrolyse entfernt und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl durch Zugabe von Salzsäure aus dem Phenolat freigesetzt. Die Aufreinigung erfolgt durch Vakuumdestillation und anschließende Umkristallisation aus Toluol. Das Mesogendiol kann nach der Aufreinigung in einer Ausbeute von 61% erhalten werden.

##### 2. Synthese dreikerniger Mesogendiole

[0045] Die dreikernigen Mesogendiole sind aus einer mittelständigen Hydrochinoneinheit, sowie zwei endständigen 4-Hydroxybenzoesäureeinheiten aufgebaut. Sie besitzen folgende Struktur:



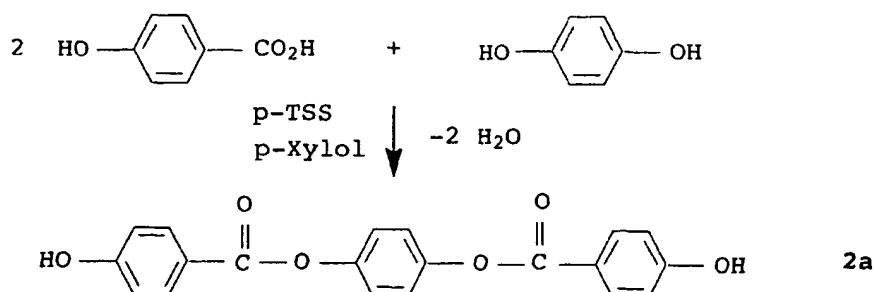
[0046] Sowohl die Hydrochinoneinheit, als auch die beiden 4-Hydroxybenzoesäureeinheiten können einen oder mehrere Substituenten  $\text{R}^1$ - $\text{R}^4$  beziehungsweise  $\text{X}^1$ - $\text{X}^4$  tragen.

[0047] Zur Synthese dreikerniger Mesogendiole können prinzipiell zwei Wege beschritten werden. Die Auswahl der Syntheseroute hängt dabei insbesondere von dem Substitutionsmuster der mittelständigen Hydrochinoneinheit ab, das die Syntheseroute zur Darstellung des dreikernigen Mesogendiols bestimmt.

[0048] Mesogendiole, die unsubstituierte oder nur methylsubstituierte Hydrochinoneinheiten beinhalten, lassen sich,

wie beschrieben in der DE-A-197 16 822, gemäß folgendem Reaktionsschema 2, dargestellt am Beispiel der Synthese von 1,4-Phenyl-bis-(4-hydroxy)benzoat (2a) herstellen :

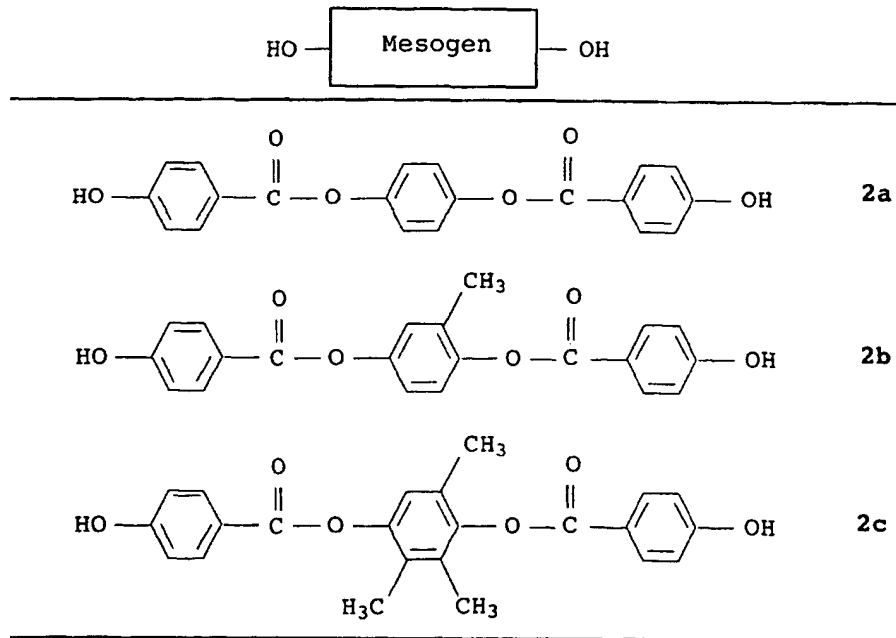
## Reaktionsschema 2



4-Hydroxybenzoesäure wird zusammen mit Hydrochinon im Molverhältnis 2:1 in p-Xylol vorgelegt. Weder 4-Hydroxybenzoesäure noch Hydrochinon sind in p-Xylol vollständig löslich. Unter Katalyse von p-Toluolsulfonsäure (p-TSS) wird das wiederum in Xylol unlösliche Dreikernmesogendiol 1,4-Phenyl-bis-(4-hydroxy)benzoat im Zuge einer azeotropen Veresterung erhalten. Die nach dieser Methode dargestellten Mesogendiole können in Ausbeuten von bis zu 85% erhalten werden.

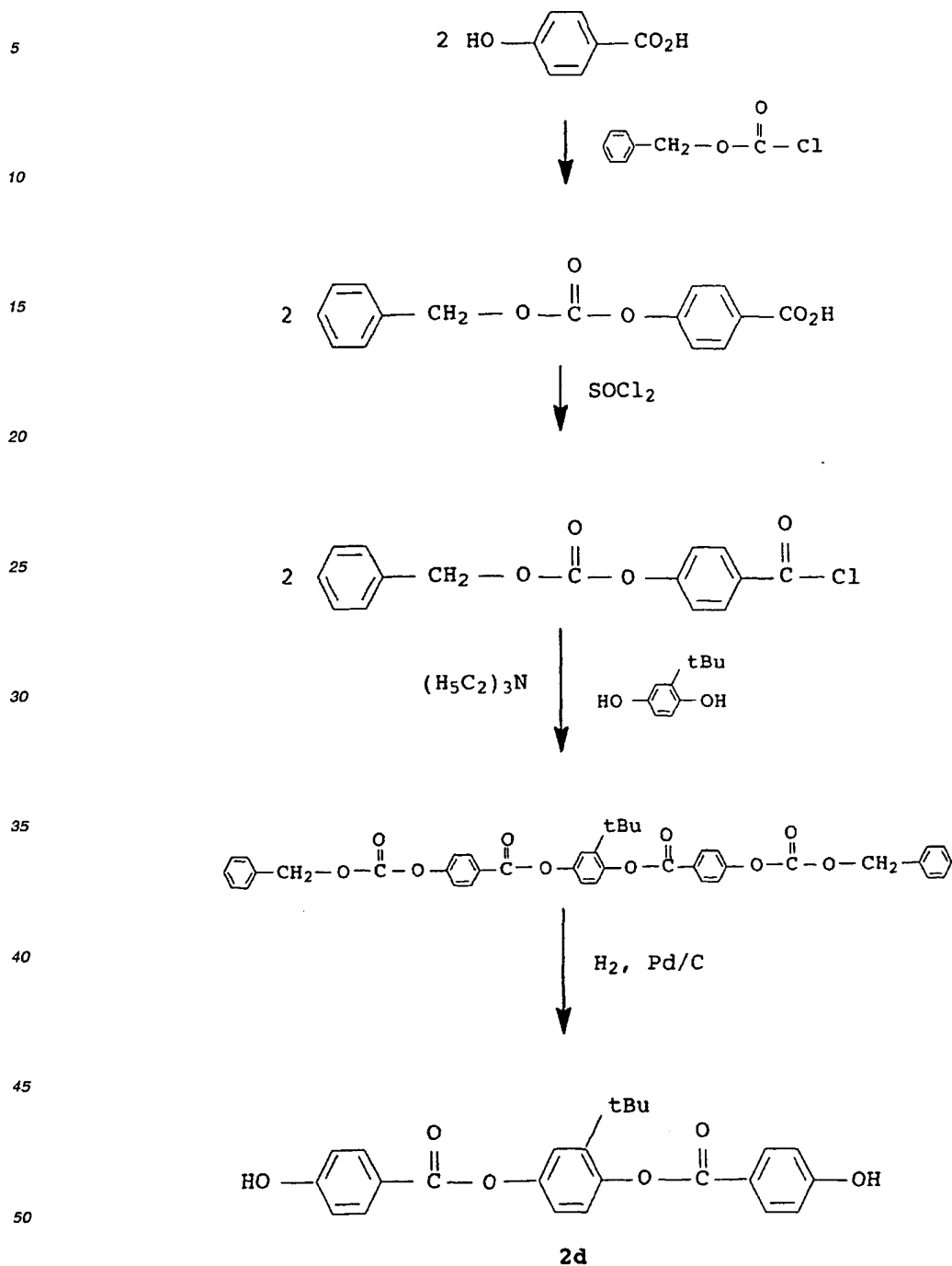
[0049] Nach obigem Reaktionsschema werden die folgenden drei dreikernigen Mesogendiole hergestellt:

Tabelle: Dreikernmesogendiole, die durch azeotrope Veresterung dargestellt wurden



[0050] Dreikernige Mesogendiole, bei denen die Hydrochinoneinheit eine oder mehrere sterisch anspruchsvolle Gruppen trägt, werden bevorzugt auf andere Weise hergestellt. Zu diesen sterisch anspruchsvollen Gruppen zählen z.B. tert.-Butyl- oder Arylreste. Die Synthese derartiger Dreikernmesogendiole erfolgt nach Reaktionsschema 3, wobei beispielsweise tert.-Butylhydrochinon verwendet wird (Galli et al., Polymer Bulletin (1989) 21, 563).

## Reaktionsschema 3

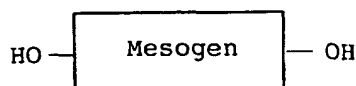


[0051] 4-Hydroxybenzoesäure wird mit Chlorameisensäurebenzylester an der phenolischen Hydroxygruppe geschützt. Diese so geschützte 4-Hydroxybenzoesäure wird anschließend mit Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt. Aus der Reaktion des Säurechlorids mit tert-Butylhydrochinon in Gegenwart von Triethylamin als säureabfangender Base wird schließlich der hydroxygeschützte Diester erhalten. Die Schutzgruppen werden in einem abschließenden Reaktionsschritt mittels katalytischer Hydrierung an einem Palladiumkatalysator entfernt. Die nach

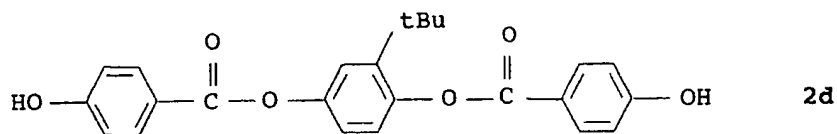
dieser Vorschrift dargestellten Mesogendiole konnten in Ausbeuten bis 40% erhalten werden. Die niedrige Gesamtausbeute wird durch niedrige Ausbeuten bei der Darstellung der benzylgeschützten Mesogendiole bedingt. Nach diesem Reaktionsschema sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle zusammengestellten dreikernigen Mesogendiole herstellbar.

Tabelle: Dreikernmesogendiole, die sterisch anspruchsvolle Gruppen tragen

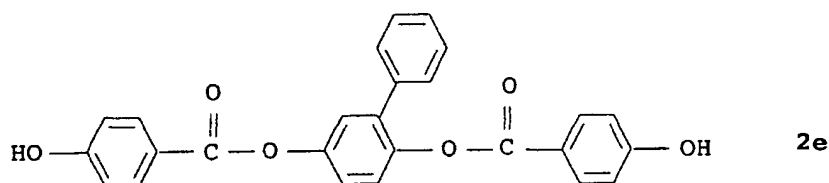
10



15

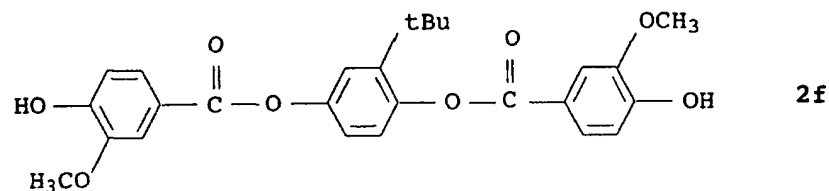


20



25

30



35

### 3. Synthese vierkerniger Mesogendiole

40

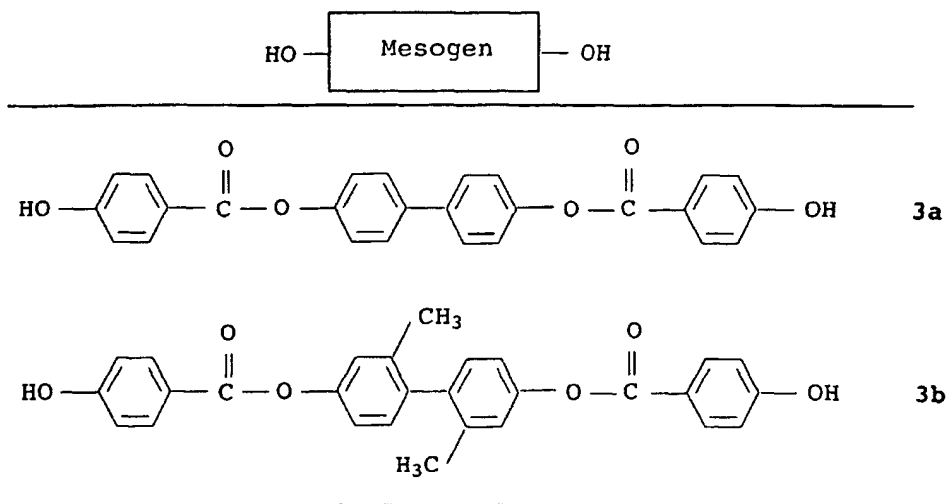
**[0052]** Die oben für die Synthese dreikerniger Mesogendiole beschriebenen Reaktionen lassen sich auch auf Vierkernmesogendiole übertragen. Strukturell unterscheiden sich die vierkernigen von den dreikernigen Mesogendiolen nur dadurch, dass der Mittelteil des Moleküls nicht aus einer Hydrochinoneinheit, sondern aus einer zweikernigen aromatischen Diolkomponente besteht. In der folgenden Tabelle sind Beispiele zweier erfindungsgemäß brauchbarer Vierkernmesogendiole zusammengefasst. Die Herstellung erfolgte durch azeotrope Veresterung in p-Xylol unter Katalyse von p-Toluolsulfonsäure. Die Ausbeuten betrugen bis zu 77%.

45

50

55

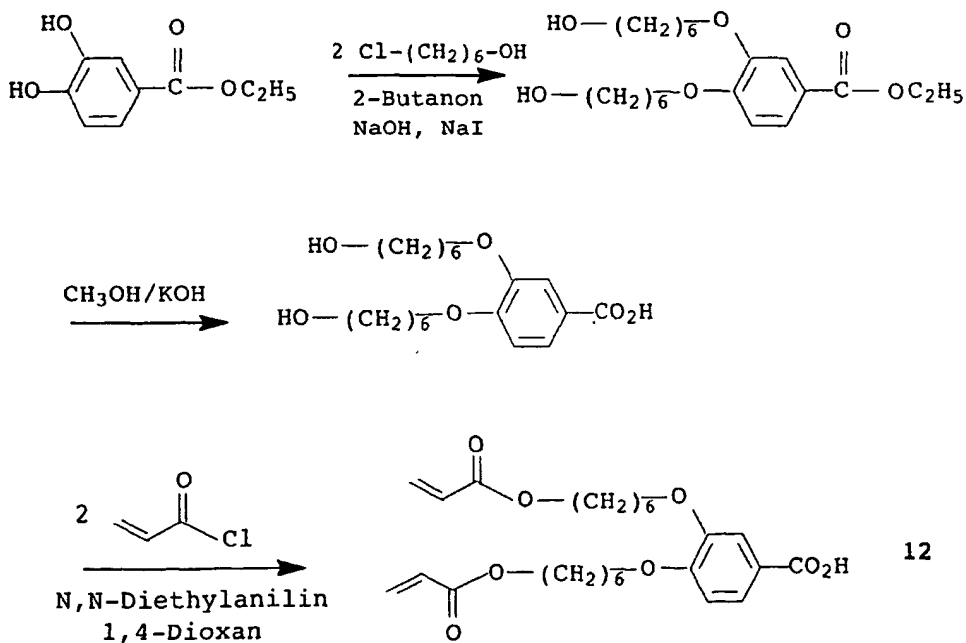
Tabelle: Vierkernmesogendiole, die durch azeotrope Veresterung dargestellt wurden



#### B. Synthese neuer flüssigkristalliner Tetraacrylate

[0053] Bevorzugte erfindungsgemäße flüssigkristalline Tetraacrylate sind über 3,4-Di-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure zugänglich. 3,4-Di-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure wird in bekannter Weise (Stohr, Dissertation, Universität Bayreuth, 1996) synthetisiert. Die Synthese ist im folgenden Reaktionsschema 4 dargestellt:

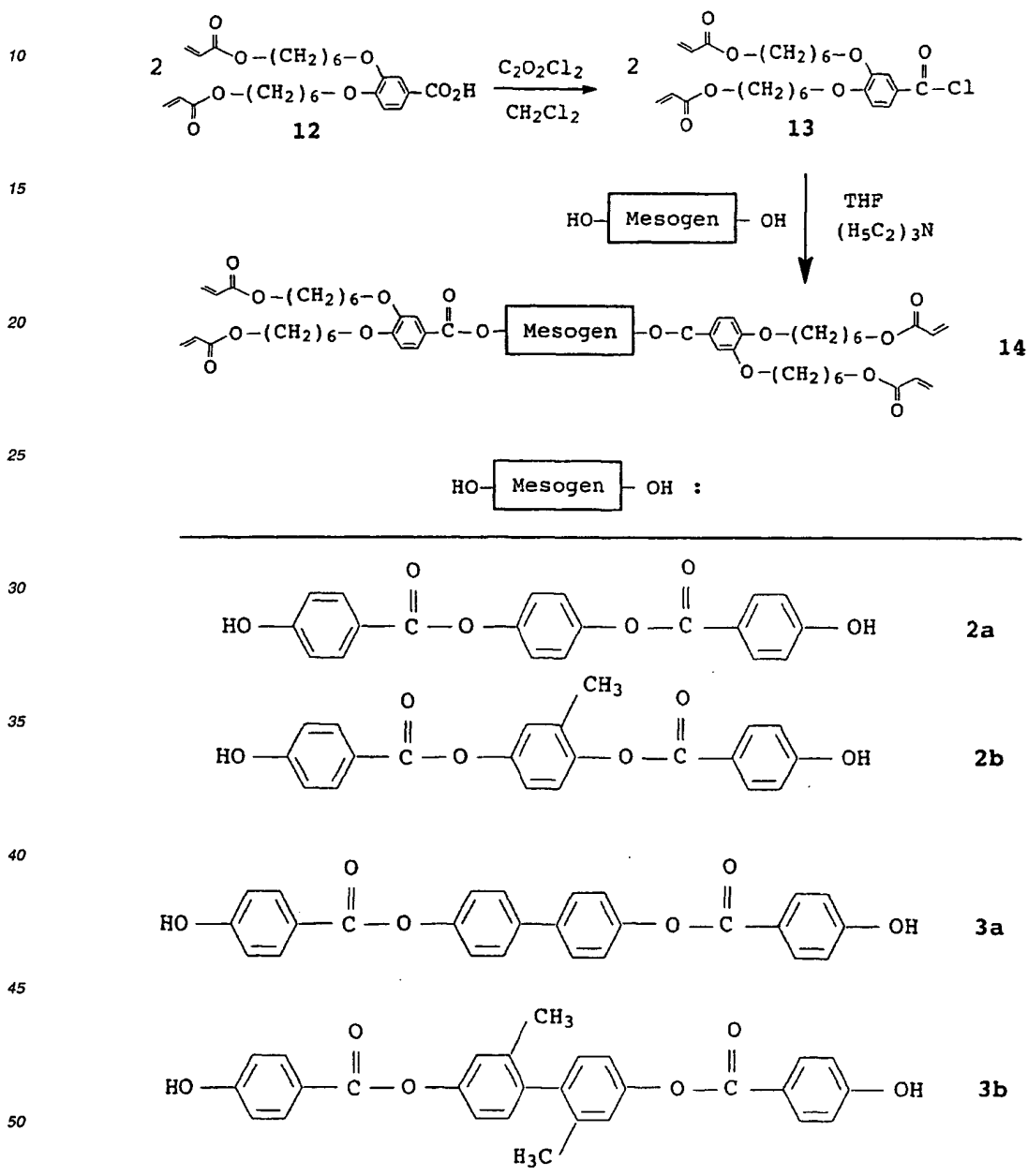
#### Reaktionsschema 4



[0054] Im ersten Schritt der Synthese wird Ethyl-3,4-dihydroxybenzoat mit 6-Chlorhexanol basisch verethert. An-

schließlich wird der Ethylester mit methanolischer Kalilauge verseift, so dass die freie Säure isoliert werden konnte. Diese wurde dann mit Acrylsäurechlorid in 1,4-Dioxan verestert, wobei Diethylanilin als Base zum Abfangen der freigesetzten Salzsäure verwendet wurde. In einem zweiten Schritt wird dann die Säure in das Säurechlorid überführt und mit verschiedenen Mesogendiolen umgesetzt. Diese zweite Stufe ist im folgenden Reaktionsschema 5 dargestellt:

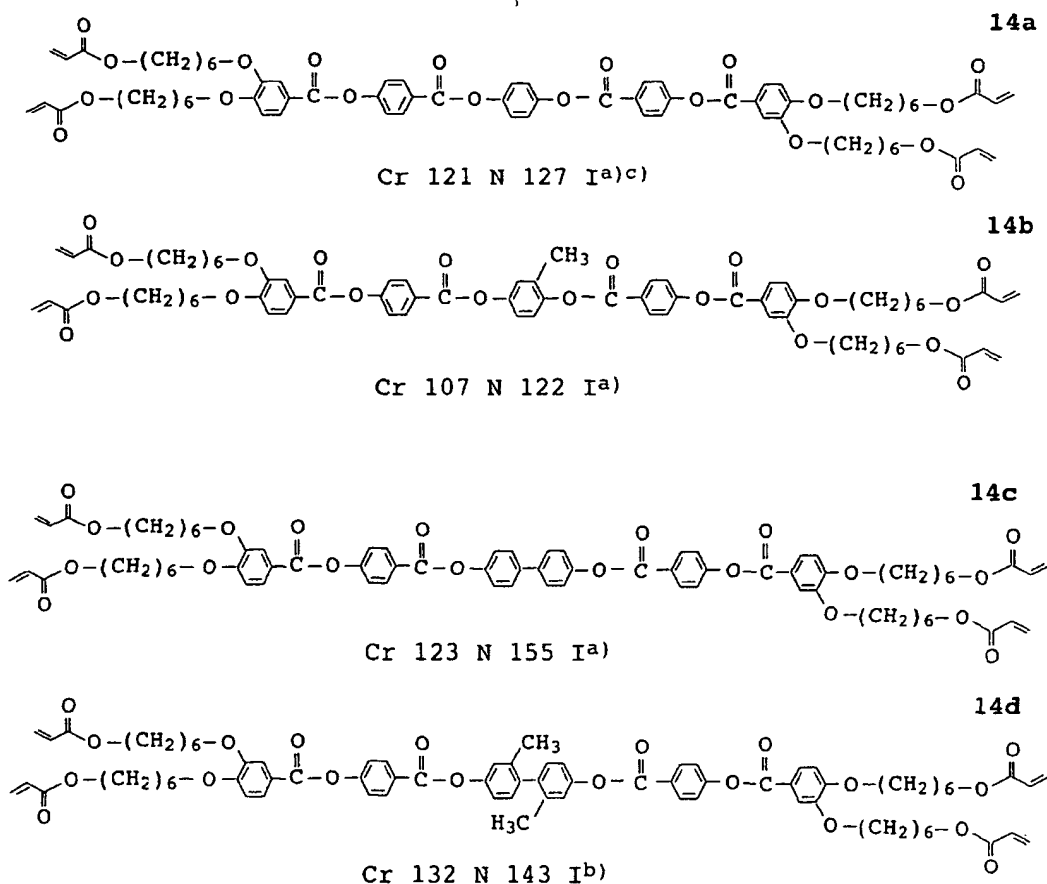
## Reaktionsschema 5



[0055] Dazu wurde 3,4-Di-(6-Acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt. Dieses wurde anschließend, ohne weitere Aufreinigung, im Verhältnis 2:1 mit dem jeweiligen Mesogendiol in THF zur Reaktion gebracht. Triethylamin diente dabei als Base, um die bei der Veresterung entstehende Salzsäure zu binden. Alle auf diese Weise hergestellten Tetraacrylate wurden anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Ausbeute der Tetraacrylate lag zwischen 42% und 72%.

[0056] Die nach obigem Reaktionsschema synthetisierten Tetraacrylate sind mit ihrer Struktur in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle: Synthetisierte Tetraacrylate und ihr Mesophasenverhalten



a) DSC, 2. Aufheizen, Inhibitorgehalt: 2 Gew.-% Schwefel, Heizrate 10 K/min

b) Polarisationsmikroskop

c) Cr = Kristallin; N = Nematisch; I = Isotrop

[0057] Das Phasenverhalten der Tetraacrylate wurde mittels DSC und Polarisationsmikroskopie untersucht. 2 Gew.-% Schwefel wurden als Inhibitor zugesetzt, um eine thermische Polymerisation während der Untersuchung zu verhindern. Bei allen vier Tetraacrylaten konnte dabei eine nematische Mesophase detektiert werden. Von den Tetraacrylaten mit fünfkerniger mesogener Einheit zeigt **14a** eine nematische Mesophase zwischen 121°C und 127°C und **14b** eine nematische Mesophase zwischen 107°C und 122°C. Die Methylsubstitution an der mesogenen Einheit setzt sowohl den Schmelzpunkt als auch den Klärpunkt im Vergleich zum unsubstituierten System **14a** herab. Dabei ist der Einfluß des Substituenten auf den Schmelzpunkt wesentlich stärker ausgeprägt, als der Einfluß auf den Klärpunkt.

[0058] Von den Tetraacrylaten mit sechskerniger mesogener Einheit zeigt **14c** eine nematische Mesophase zwischen 123°C und 155°C. Das Tetraacrylat **14d** verhält sich ebenfalls nematisch. Allerdings kann bei diesem Tetraacrylat die nematische Mesophase in der Heizkurve der DSC nicht detektiert werden, während unter dem Polarisationsmikroskop eine fluide Mesophase zwischen 132°C und 143°C zu erkennen ist. Die DSC zeigt nur in der Kühlkurve eine Mesophase mit deutlich erkennbarem Übergang zwischen isotroper und nematischer Phase. Durch die Einführung der beiden Methylgruppen wird die Phasenbreite im Vergleich mit **14c** erheblich kleiner. Interessanterweise erhöht sich der

Schmelzpunkt bei Einführung von zwei Methylgruppen, während die Einführung einer Methylgruppe bei **14b** zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes führte. Die DSC-Messungen zeigen bei **14b** und **14c** noch zusätzliche Übergänge im kristallinen Bereich. Diese Übergänge wurden nicht weiter untersucht.

**[0059]** Ausgehend von obigen konkreten Anweisungen kann der Fachmann übliche Abwandlungen der konkret beschriebenen Verfahren vornehmen, um zu weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen zu gelangen.

**[0060]** Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### Experimenteller Teil

#### 10 **[0061]** Geräte und Hilfsmittel

15

IR-Spektroskopie	BIO-RAD Digilab FTS-40 (FT-IR)
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	BRUKER AC 250 (250 MHz)
<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie	BRUKER AC 250 (62.5 MHz)
DSC	PERKIN-ELMER DSC 7
Polarisationsmikroskopie	NIKON Diaphot mit Heiztisch Mettler FP82, Steuereinheit Mettler FP90

#### 20 Chemikalien und Lösungsmittel

25

**[0062]** Dioxan wurde durch Erhitzen unter Rückfluß über Kalium getrocknet und unter Schutzgas abdestilliert. Tetrahydrofuran wurde erst über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert, unter Rückfluß über Kalium erneut erhitzt und schließlich unter Schutzgas abdestilliert. Methylenchlorid wurde durch Erhitzen unter Rückfluß über Calciumhydrid getrocknet und unter Schutzgas abdestilliert. Alle weiteren Lösungsmittel wurden über Füllkörperkolonnen destilliert und ohne weitere Trocknung eingesetzt. Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt und unter Schutzgas abdestilliert. Acrylsäurechlorid wurde durch zweifache fraktionierte Destillation unter Schutzgas mit 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol als Stabilisator gereinigt. Alle anderen verwendeten Chemikalien waren kommerziell in genügend hoher Reinheit erhältlich und wurden daher ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

30

Referenzbeispiel 1: Herstellung von Mesogendiolen

**[0063]** Folgende Mesogendiole wurden hergestellt:

35

40

45

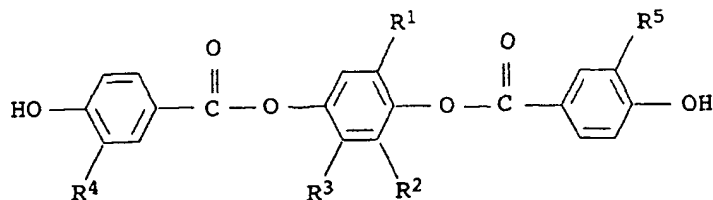
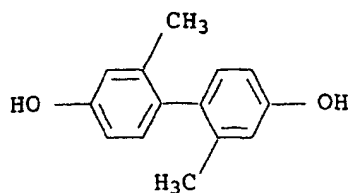
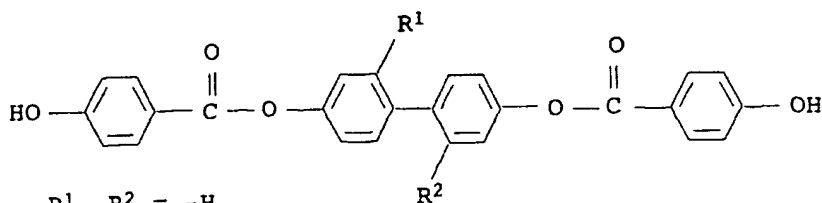
50

55



## Mesogendiole:

1

2a  $R^1 - R^5 = -H$ 2b  $R^1 = -CH_3, R^2 - R^5 = -H$ 2c  $R^1 - R^3 = -CH_3, R^4 - R^5 = -H$ 2d  $R^1 = -tBu, R^2 - R^5 = -H$ 2e  $R^1 = -Phenyl, R^2 - R^5 = -H$ 2f  $R^1 = -tBu, R^2 - R^3 = -H, R^4 - R^5 = -OCH_3$ 3a  $R^1, R^2 = -H$ 3b  $R^1, R^2 = -CH_3$ 

## Referenzbeispiel 1.1: Herstellung von 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl (1)

a) 4-Chlor-3-methyl-phenylacetat

**[0064]** In einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler werden 43.0 g (0.30 mol) 4-Chlor-3-methylphenol, 34 ml (0.36 mol) Essigsäureanhydrid und einige Tropfen konz. Schwefelsäure 2 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in 200 ml Wasser gegossen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend extrahiert man mit 400 ml Diethylether. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abdestilliert. Das Rohprodukt wird anschließend im Vakuum destilliert (Sdp. 65-68°C, 20 mbar).

Ausbeute: 52.5 g (95% d.Th.) als farblose Flüssigkeit

Charakterisierung:

IR (Film):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3050, 2985, 2957, 2923, 1770, 1611, 1581, 1479, 1370, 1053, 1017, 899, 814, 705, 684.
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 7.32 (d, 1H, ortho zu -Cl), 6.96 (d, 1H, ortho zu -CH<sub>3</sub>), 6.87 (dd, 1H, para zu -CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3H, -OOC-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

b) 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl

**[0065]** In einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler werden 2.08 g (0.016 mol) Nickeldichlorid, 20.9 g (0.080 mol) Triphenylphosphan (PPh<sub>3</sub>), 30.1 g (0.460 mol) Zinkpulver, 2.51 g (0.016 mol) 2,2'-Bipyridin (bpy) und 160 ml Dimethylacetamid (DMAc) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 65°C erhitzt. Nach Zugabe von 52.5 g (0.285 mol) 4-Chlor-3-methylphenylacetat wird die Reaktionsmischung 4 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert, anschließend auf 500 ml einer 2.5-molaren Natriumhydroxidlösung gegossen und

über Nacht gerührt. Nach Waschen mit 300 ml Diethylether wird die wässrige Phase mit konz. Salzsäure angesäuert (pH = 1). Die wässrige Phase wird anschließend mit 800 ml Diethylether extrahiert und der Diethylether abdestilliert. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert (Sdp. 167-170°C, 0.01 mbar) und anschließend zweimal aus Toluol umkristallisiert.

5 Ausbeute: 18.5 g (61% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3328, 3023, 2921, 1606, 1583, 1488, 1452, 1233, 1160, 814.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 9.19 (s, 2H, OH), 6.79 (d, 2H, meta zu -CH<sub>3</sub>), 6.65 (d, 2H, ortho zu -CH<sub>3</sub>), 6.57 (dd, 2H, para zu -CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

10 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 156.26, 136.90, 132.07, 130.69, 116.50, 112.66 (Aromat), 19.98 (-CH<sub>3</sub>).

Schmelzpunkt: 137-138°C

Referenzbeispiel 1.2: Darstellung von Mesogendiolen mittels azeotroper Veresterung

15 [0066]

A) Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Kolben mit Wasserabscheider werden die jeweilige 4-Hydroxybenzoesäure und das jeweilige aromatische Diol zusammen mit p-Toluolsulfonsäure in p-Xylol vorgelegt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Wasserabscheidung läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert das Rohprodukt ab.

20

B) Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Verbindungen:

a) 1,4-Phenyl-bis-(4-hydroxy)benzoat (2a)

25

[0067] Aufreinigung: Das Rohprodukt wird in 100 ml Ethanol aufgeschlämmt, mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

30

Ansatz	3.30 g	(0.03 mol)	Hydrochinon
	8.29 g	(0.06 mol)	4-Hydroxybenzoesäure
	0.60 g	(0.003 mol)	p-Toluolsulfonsäure
	150 ml		p-Xylol

35 Ausbeute: 8.50 g (81% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3380, 3069, 1693, 1611, 1593, 1514, 1286, 1166, 1081, 901, 847.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.54 (s, 2H, -OH), 8.00 (d, 4H, Aromat), 7.31 (s, 4H, Aromat), 6.94 (d, 4H, Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.65 (-COO-), 162.699, 148.39, 132.52, 123.19, 119.49, 115.86 (Aromat).

40

Zersetzung (T<sub>on</sub>): 294°C

b) 2-Methyl-1,4-Phenyl-bis-(4-hydroxy)benzoat (2b)

45 [0068] Aufreinigung: Das Rohprodukt wird in 100 ml Diethylether aufgeschlämmt, mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

50

Ansatz	3.72 g	(0.03 mol)	2-Methylhydrochinon
	8.29 g	(0.06 mol)	4-Hydroxybenzoesäure
	0.60 g	(0.003 mol)	p-Toluolsulfonsäure
	150 ml		p-Xylol

Ausbeute: 9.31 g (85% d.Th.) als weißer Feststoff Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3392, 3077, 2928, 1697, 1609, 1594, 1513, 1281, 1161, 1078, 847.

55

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.53 (s, 2H, -OH), 8.00 (t, 4H, Aromat), 7.17 (m, 3H, Aromat), 6.94 (dd, 4H, Aromat), 2.15 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.65, 164.32 (-COO-), 163.03, 162.96, 148.33, 146.98, 132.48, 131.66, 124.37, 123.34, 120.60, 119.51, 119.31, 115.85 (Aromat), 16.01 (-CH<sub>3</sub>).

Zersetzung ( $T_{on}$ ): 276°C

c) 2,3,5-Trimethyl-1,4-Phenylen-bis-(4-hydroxy)benzoat (2c)

- 5 **[0069]** Aufreinigung: Das Rohprodukt wird in 100 ml Diethylether aufgeschlämmt, mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Anschließend wird das Rohprodukt aus 1000 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

10

Ansatz	4.56 g	(0.03 mol)	2,3,5-Trimethylhydrochinon
	8.29 g	(0.06 mol)	4-Hydroxybenzoesäure
	0.60 g	(0.003 mol)	p-Toluolsulfonsäure
	150 ml		p-Xylol

15

Ausbeute: 6.65 g (57% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3414, 1705, 1606, 1588, 1512, 1273, 1162, 1087, 848.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.54 (s, 2H, -OH), 8.01 (t, 4H, Aromat), 6.98 (s, 1H, Aromat), 6.94 (dd, 4H, Aromat), 2.06 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>).

20

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.43, 163.94 (-COO-), 163.04, 151.80, 146.57, 145.68, 132.41, 130.30, 128.39, 127.57, 121.72, 119.36, 119.04, 115.91 (Aromat), 16.02, 13.11, 12.74 (Ar-CH<sub>3</sub>).

Zersetzung ( $T_{on}$ ): 298°C

d) 4,4'-Biphenylen-bis-(4-hydroxy)benzoat (3a)

25

**[0070]** Aufreinigung: Umkristallisation aus 1500 ml Cyclohexanon.

30

Ansatz	8.75 g	(0.047 mol)	4,4'-Dihydroxybiphenyl
	12.98 g	(0.094 mol)	4-Hydroxybenzoesäure
	2.00 g	(0.01 mol)	p-Toluolsulfonsäure
	250 ml		p-Xylol

Ausbeute: 15.40 g (77% d.Th.)

Charakterisierung:

35

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3415, 1703, 1603, 1587, 1511, 1279, 1197, 1160, 1079, 1004, 851.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.52 (s, 2H, -OH), 8.00 (d, 4H, Aromat), 7.74 (d, 4H, Aromat), 7.32 (d, 4H, Aromat), 6.93 (d, 4H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.57 (-COO-), 162.95, 150.56, 137.14, 132.48, 127.95, 122.72, 119.51, 115.84 (Aromat).

40

Zersetzung ( $T_{on}$ ): 320°C

e) 2,2'-Dimethyl-4,4'-biphenylen-bis-(4-hydroxy)benzoat (3b)

**[0071]** Aufreinigung: Umkristallisation aus 700 ml 1,4-Dioxan

45

Ansatz	9.43 g	(0.044 mol)	2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl
	12.19 g	(0.088 mol)	4-Hydroxybenzoesäure
	2.00 g	(0.01 mol)	p-Toluolsulfonsäure
	250 ml		p-Xylol

50

Ausbeute: 14.73 g (74% d.Th.)

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3410, 1700, 1607, 1592, 1513, 1449, 1279, 1221, 1154, 1086, 1007, 850.

55

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.52 (s, 2H, -OH), 7.99 (d, 4H, Aromat), 7.15 (m, 6H, Aromat), 6.93 (d, 4H, Aromat), 2.04 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.53 (-COO-), 162.86, 150.07, 137.86, 137.20, 132.37, 130.32, 123.29, 119.58, 115.80 (Aromat), 19.72 (Ar-CH<sub>3</sub>).

Zersetzung ( $T_{on}$ ): 242°C

## Referenzbeispiel 1.3: Darstellung von Mesogendiolen über geschützte 4-Hydroxybenzoesäuren

## A) Allgemeine Arbeitsvorschrift

- 5 i) Einführen einer Schutzgruppe an der Hydroxyfunktion der 4-Hydroxybenzoesäure

**[0072]** Die entsprechende 4-Hydroxybenzoesäure wird in 1 M wässriger Natronlauge gelöst. Bei 0°C wird der Chlorameisensäurebenzylester zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h gerührt und anschließend in 2 M Salzsäure gegossen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert.

10

- ii) Darstellung des hydroxygeschützten Mesogendiols

**[0073]** Die geschützte 4-Hydroxybenzoesäure wird in 1,2-Dichlorethan gelöst. Die Lösung wird mit Thionylchlorid versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und nicht abreagiertes Thionylchlorid werden im Vakuum abdestilliert. Das entstandene Säurechlorid wird in 1,2-Dichlorethan gelöst und zu einer Lösung aus einem aromatischen Diol und Triethylamin in 1,2-Dichlorethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. 1,2-Dichlorethan wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Chloroform abdestilliert und das Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt.

20

- iii) Freisetzung des Mesogendiols durch katalytische Entfernung der Schutzgruppen

**[0074]** Das geschützte Mesogendiol wird zusammen mit Palladium auf Aktivkohle (5%) in Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasserstoff gesättigt und anschließend unter Wasserstoffatmosphäre über Nacht bei 40°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und das THF abdestilliert.

25

## B) Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Verbindungen:

## a) Benzyloxy-4-hydroxybenzoesäure

30

**[0075]** Aufreinigung: Umkristallisation aus 1200 ml Aceton/Wasser 1:1

35

Ansatz	20.00 g	(0.143 mol)	4-Hydroxybenzoesäure
	29.6 g	(0.173 mol)	Chlorameisensäurebenzylester
	300 ml		1 M Natronlauge
	500 ml		2 M Salzsäure

Ausbeute: 29.3 g (75% d.Th.) als weißer Feststoff

40

## Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3036, 2874, 2673, 2544, 1754, 1696, 1608, 1428, 1163, 957, 853.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 13.10 (s, 1H, -COOH), 8.00 (d, 2H, Aromat), 7.40 (m, 7H, Aromat), 5.29 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-OCOO-).

45

## b) Benzyloxy-4-hydroxyvanillinsäure

**[0076]** Aufreinigung: Umkristallisation aus einer Mischung aus 450 ml Wasser und 250 ml Aceton

50

Ansatz	18.90 g	(0.11 mol)	Vanillinsäure
	25.60 g	(0.15 mol)	Chlorameisensäurebenzylester
	400 ml		1 M Natronlauge
	1000 ml		2 M Salzsäure

Ausbeute: 20.3 g (61% d.Th.)

55

## Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2963, 2619, 1780, 1761, 1686, 1608, 1427, 1241, 1182, 1124, 1029.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 13.10 (s, 1H, -COOH), 7.58 (m, 2H, Aromat), 7.38 (m, 6H, Aromat), 5.27 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-

OCOO-), 3.81 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

c) 2-tert.-Butyl-1,4-phenylen-bis-(4-benzylcarbonato)benzoat

5 [0077] Aufreinigung: Umkristallisation aus 1000 ml Cyclohexan

10	Ansatz	35.52 g	(0.13 mol)	Benzyloxy-4-hydroxybenzoesäure
		12 ml	(0.17 mol)	Thionylchlorid
		150 ml		1,2-Dichlorethan
		9.72 g	(0.06 mol)	tert.-Butylhydrochinon
		37 ml	(0.26 mol)	Triethylamin
		200 ml		1,2-Dichlorethan

15 Ausbeute: 17.2 g (43% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3037, 2952, 2869, 1759, 1736, 1606, 1506, 1390, 1258, 1160, 1073, 727.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 8.25 (m, 4H, Aromat), 7.3 (m, 17 H, Aromat), 5.30 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-OCOO-), 1.40 (s, 9H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

20 d) 2-Phenyl-1,4-phenylen-bis-(4-benzylcarbonato)benzoat

[0078] Aufreinigung: Umkristallisation aus 1000 ml Cyclohexan

25	Ansatz	29.3 g	(0.11 mol)	Benzyloxy-4-hydroxybenzoesäure
		12 ml	(0.17 mol)	Thionylchlorid
		150 ml		1,2-Dichlorethan
		7.91 g	(0.043 mol)	Phenylhydrochinon
		31 ml	(0.22 mol)	Triethylamin
		200 ml		1,2-Dichlorethan

25

30

Ausbeute: 16.0 g (54% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

35 IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2960, 2923, 1758, 1737, 1605, 1508, 1486, 1411, 1381, 1255, 1162, 1078, 1016.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 8.24 (dd, 2H, Aromat), 8.04 (dd, 2H, Aromat), 7.34 (m, 23H, Aromat), 5.29 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-OCOO-), 5.27 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-OCOO-).

e) 2-tert.-Butyl-1,4-phenylen-bis-(3-methoxy-4-benzylcarbonato)benzoat

40

[0079] Aufreinigung: Aus THF-Lösung in Eiswasser umgefällt

45	Ansatz	12.04 g	(0.04 mol)	Benzyloxyvanillinsäure
		7.3 ml	(0.1 mol)	Thionylchlorid
		70 ml		1,2-Dichlorethan
		2.66 g	(0.016 mol)	tert.-Butylhydrochinon
		11.4 ml	(0.08 mol)	Triethylamin
		130 ml		1,2-Dichlorethan

50

Ausbeute: 5.98 g (51% d.Th.)

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2968, 1768, 1738, 1607, 1508, 1413, 1288, 1248, 1166, 1083, 1027, 741.

55 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 7.85 (m, 4H, Aromat), 7.38 (m, 14H, Aromat), 7.14 (s, 1H, Aromat), 5.30 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-OCOO-), 3.89 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

# EP 1 142 863 A2

f) 2-tert.-Butyl-1,4-phenylen-bis-(4-hydroxy)benzoat (2d)

[0080]

5

Ansatz	22.6 g (0.033 mol)	2-tert.-Butyl-1,4-phenylen- bis-(4-benzylcarbonato)benzoat
	2.5 g	Palladium auf Aktivkohle (5%)
	200 ml	THF

10

Ausbeute: 12.0 g (89% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3389, 2969, 1700, 1608, 1591, 1514, 1281, 1160, 1079, 851, 766.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.54 (s, 2H, -OH), 8.00 (dd, 4H, Aromat), 7.19 (d, 2H, Aromat), 6.94, (t, 5H, Aromat), 1.30

15

(s, 9H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.51, 164.41 (-COO-), 162.82, 162.68, 147.85, 146.38, 142.30, 132.23, 125.41, 120.38, 119.45, 119.32, 115.41, 115.57 (Aromat), 34.30 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.80 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Zersetzung (T<sub>on</sub>): 288°C

20

g) 2-Phenyl-1,4-phenylen-bis-(4-hydroxy)benzoat (2e)

[0081]

25

Ansatz	15.9 g (0.023 mol)	2-Phenyl-1,4-phenylen-bis-(4- benzylcarbonato)benzoat
	2.5 g	Palladium auf Aktivkohle (5%)
	200 ml	THF

30

Ausbeute: 9.5 g (96% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3392, 3064, 1700, 1608, 1590, 1513, 1482, 1278, 1160, 1079, 852.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 10.51 (s, 2H, -OH), 8.00 (d, 4H, Aromat), 7.85 (d, 2H, Aromat), 7.33 (m, 8H, Aromat), 6.93, (d, 2H, Aromat), 6.85 (d, 2H, Aromat).

35

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 164.36, 164.25 (-COO-), 162.76, 162.70, 148.47, 145.05, 136.13, 135.25, 132.31, 132.15, 128.61, 128.38, 127.82, 124.55, 123.71, 122.08, 119.21, 119.01, 115.60 (Aromat).

Zersetzung (T<sub>on</sub>): 290°C

h) 2-tert.-Butyl-1,4-phenylen-bis-(3-methoxy-4-hydroxy)benzoat (2f)

40

[0082] Aufreinigung: Aus Isopropanol in Wasser umgefällt

45

Ansatz	11.45 g (0.016 mol)	2-tert.-Butyl-1,4-phenylen- bis-(3-methoxy-4-benzylcarbonato)benzoat
	1 g	Palladium auf Aktivkohle (5%)
	100 ml	THF

Ausbeute: 4.7 g (63% d.Th.) als gelblicher Feststoff

Charakterisierung:

50

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3406, 2965, 2861, 1727, 1596, 1515, 1430, 1284, 1208, 1167, 1076, 870.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 7.85 (m, 2H, Aromat), 7.70 (dd, 1H, Aromat), 7.13 (m, 4 H, Aromat), 6.17, (d, 2H, Aromat), 3.99 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

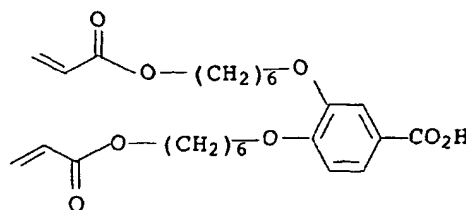
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 165.04 (-COO-), 150.77, 150.68, 148.16, 146.81, 146.44, 146.33, 142.85, 124.98, 121.59, 121.43, 120.57, 120.00, 114.43, 114.29, 112.31, 112.18 (Aromat), 56.14 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 34.67 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.06 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

55

Schmelzpunkt: 116°C

## Referenzbeispiel 2: Herstellung von vernetzbaren Spacereinheiten 3,4-Di-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure

[0083]



a) 3,4-Di-(6-hydroxyhexyloxy)benzoesäure

[0084] 10.93 g (0.06 mol) 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester werden in 200 ml 2-Butanon vorgelegt. Nach Zugabe von 5.3 g (0.133 mol) Natriumhydroxid, 19.9 g (0.133 mol) Natriumiodid und 17.74 ml (0.133 mol) 6-Chlorhexanol wird die Reaktionsmischung 20 h bei 60°C gerührt. Anschließend wird das 2-Butanon abdestilliert. Der Rückstand wird in 300 ml 0.4 M Natriumhydroxidlösung aufgenommen und vielmals mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 200 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 60 ml einer 4.5 M Kaliumhydroxidlösung wird die Reaktionsmischung 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in 200 ml einer 0.4 M Natriumhydroxidlösung aufgenommen und dreimal mit 100 ml Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wird anschließend mit konz. Salzsäure angesäuert (pH = 1). Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und aus 500 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 14.3 g (67% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3327, 2933, 2852, 1670, 1586, 1517, 1442, 1278, 1227, 1141, 869.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 12.59 (s, 1H, -COOH), 7.51 (dd, 1H, Aromat), 7.41 (d, 1H, Aromat), 7.01 (d, 1H, Aromat), 4.33 (s, 2H, -OH), 3.97 (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 3.40 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-OH), 1.71 (m, 4H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.38 (m, 12H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

Schmelzpunkt: 133-135°C

b) 3,4-Di-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure

[0085] 13.6 g (0.04 mol) 3,4-Di-[6-hydroxyhexyloxy]benzoesäure, 9.6 ml (0.06 mol) N,N-Diethylanilin und 100 mg 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol als Stabilisator werden in 150 ml 1,4-Dioxan vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Bei 60°C werden 6.9 ml (0.085 mol) Acrylsäurechlorid so langsam zugetropft, daß die Reaktionstemperatur nicht über 65°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 2.5 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird diese unter Rühren auf Eiswasser gegossen. Man erhält einen Niederschlag von 3,4-Di-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoesäure, der abfiltriert, getrocknet und aus 300 ml Isopropanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 13.1 g (71% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3086, 2940, 2854, 1723, 1669, 1596, 1441, 1278, 1196, 1042, 868.

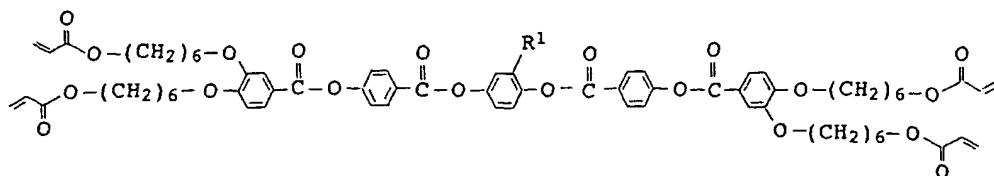
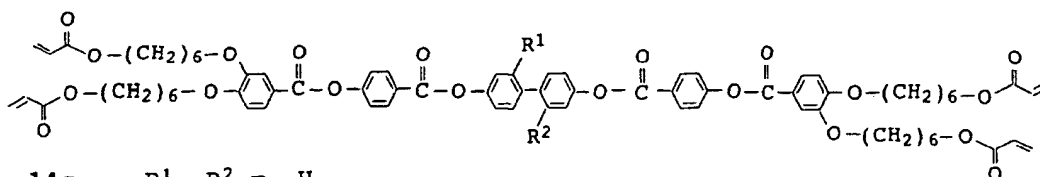
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 12.55 (s, 1H, -COOH), 7.51 (dd, 1H, Aromat), 7.41 (d, 1H, Aromat), 7.01 (d, 1H, Aromat), 6.29 (dd, 2H, -CH=CH<sub>2</sub> trans), 6.14 (dd, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.90 (dd, 2H, -CH=CH<sub>2</sub> cis), 4.03 (m, 8H, Ar-O-CH<sub>2</sub>- und -COO-CH<sub>2</sub>-), 1.72 (m, 4H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 4H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  (ppm): 170.27 (-COOH), 167.29, 165.68 (-COO-CH<sub>2</sub>), 152.65, 148.06, 131.43, 128.58, 123.48, 123.08, 114.03, 112.48 (Aromat und -CH=CH<sub>2</sub>), 68.50 (Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 68.36 (-COO-CH<sub>2</sub>-), 28.70, 28.65, 28.27, 25.66, 25.35, 25.27 (Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

Schmelzpunkt: 90-92°C

## Beispiel 1: Darstellung von Tetraacrylaten

[0086] Folgende Tetraacrylate wurden hergestellt:

**Tetraacrylate:****14a**  $\text{R}^1 = -\text{H}$ **14b**  $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$ **14c**  $\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{H}$ **14d**  $\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{CH}_3$ **A) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetraacrylaten mittels Säurechlorid****i) Darstellung des Säurechlorids**

**[0087]** Das jeweilige spacertragende Hydroxybenzoesäure wird in Methylenchlorid suspendiert. Unter Eiskühlung wird ein etwa 8- bis 10-molarer Überschuß an Oxalylchlorid langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Man erhält eine klare Lösung, aus der das Methylenchlorid und nicht abreagiertes Oxalylchlorid im Vakuum abdestilliert werden. Das zurückbleibende Säurechlorid wird ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

**ii) Umsetzung des Säurechlorids mit Mesogendiolen**

**[0088]** Das entsprechende Mesogendiol wird zusammen mit Triethylamin und 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol als Stabilisator (nur bei Acrylaten) in THF vorgelegt. Das Säurechlorid wird in THF gelöst und unter Eiskühlung zugetropft. Die Mischung wird anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Mischung filtriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und dreimal mit Wasser extrahiert. Die Lösungsmittel wird anschließend abgedampft, das erhaltene Rohprodukt im Vakuum getrocknet und durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie aufgereinigt.

**B) Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift synthetisierte Tetraacrylate****a) Tetraacrylat 14a****[0089]** Aufreinigung: Säulenchromatographie (Chloroform:Essigsäureethylester 40:1)

Ansatz	3.55 g	(7.68·10 <sup>-3</sup> mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoesäure
	6 ml	(0.070 mol)	Oxalylchlorid
	40 ml		Methylenchlorid
	1.21 g	(3.45·10 <sup>-3</sup> mol)	1,4-Phenyl-bis-(4-hydroxy)-benzoat
	2 ml	(0.014 mol)	Triethylamin
	100 ml		THF



(fortgesetzt)

50 mg	2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol
-------	-----------------------------

5 Ausbeute: 1.84 g (43% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2939, 2855, 1735, 1599, 1508, 1410, 1270, 1204, 1160, 1065, 1016, 811.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 8.23 (d, 4H, Aromat), 7.78 (dd, 2H, Aromat), 7.60 (d, 2H, Aromat), 7.31 (d, 2H, Aromat), 7.19 (s, 4H, Aromat), 6.88 (d, 4H, Aromat), 6.34 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> trans), 6.06 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.75 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> cis), 4.08 (m, 16H, -COO-CH<sub>2</sub>- und Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 1.84 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 16H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 166.24, 164.36, 164.31 (-COO-), 155.42, 153.95, 148.59, 148.35, 131.81, 130.51, 128.52, 126.72, 124.60, 122.63, 122.12, 121.02, 114.53, 111.90 (Aromat und -CH=CH<sub>2</sub>), 69.05, 68.80 (Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 64.40 (-COO-CH<sub>2</sub>-), 28.88, 28.53, 26.56, 25.64, 25.31 (Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

15 [0090] Therm. Verhalten: Cr 121 N 127 I (DSC, 2. Aufheizen, Heizrate 10 K/min, 2 Gew.-% Schwefel).

b) Tetraacrylat 14b

[0091] Aufreinigung: Säulenchromatographie (Chloroform:Essigsäureethylester 40:1)

20

Ansatz	2.00 g	(4.32·10 <sup>-3</sup> mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoesäure
	3.5 ml	(0.041 mol)	Oxalylchlorid
	30 ml		Methylenchlorid
25	0.71 g	(1.94·10 <sup>-3</sup> mol)	2-Methyl-1,4-phenylen-bis-(4-hydroxy)-benzoat
	1 ml	(0.007 mol)	Triethylamin
	80 ml		THF
	50 mg		2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol

30

Ausbeute: 1.65 g (68% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2939, 2861, 1731, 1598, 1519, 1430, 1410, 1202, 1158, 1068, 1015, 811.

35 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 8.29 (m, 4H, Aromat), 7.84 (dd, 2H, Aromat), 7.67 (d, 2H, Aromat), 7.38 (d, 3H, Aromat), 7.20 (m, 4H, Aromat), 6.95 (d, 2H, Aromat), 6.40 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> trans), 6.12 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.81 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> cis), 4.14 (m, 16H, -COO-CH<sub>2</sub>- und Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 2.28 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 16H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

40 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 166.16, 164.32, 163.93 (-COO-), 155.36, 155.32, 153.91, 148.54, 148.30, 146.93, 131.74, 131.71, 130.45, 130.42, 128.48, 126.75, 126.58, 124.55, 124.02, 122.81, 122.11, 122.03, 120.96, 119.96, 114.47, 111.86 (Aromat und -CH=CH<sub>2</sub>), 68.99, 68.74 (Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 64.37, 64.34 (-COO-CH<sub>2</sub>-), 28.92, 28.81, 28.48, 25.60 (Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 16.36 (Ar-CH<sub>3</sub>).

[0092] Therm. Verhalten: Cr 107 N 122 I (DSC, 2. Aufheizen, Heizrate 10 K/min, 2 Gew.-% Schwefel).

c) Tetraacrylat 14c

45

[0093] Aufreinigung: Säulenchromatographie (Chloroform:Essigsäureethylester 40:1)

50

Ansatz	3.04 g	(6.57·10 <sup>-3</sup> mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxy-hexyloxy)]benzoesäure
	5 ml	(0.058 mol)	Oxalylchlorid
	40 ml		Methylenchlorid
55	1.26 g	(2.95·10 <sup>-3</sup> mol)	4,4'-Biphenylen-bis-(4-hydroxy)benzoat
	1.5 ml	(0.01 mol)	Triethylamin
	100 ml		THF
	50 mg		2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol

Ausbeute: 2.79 g (72% d.Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2937, 2866, 1733, 1597, 1431, 1270, 1193, 1161, 1069, 1005, 879.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 8.31 (d, 4H, Aromat), 7.84 (dd, 2H, Aromat), 7.66 (m, 6H, Aromat), 7.36 (m, 6H, Aromat), 6.94 (d, 4H, Aromat), 6.40 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> trans), 6.12 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.81 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> cis), 4.15 (m, 16H, -COO-CH<sub>2</sub>- und Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 1.90 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 16H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 166.26, 164.47, 164.38 (-COO-) 155.40, 153.95, 150.37, 148.61, 138.23, 131.83, 130.68, 128.52, 128.23, 126.84, 124.60, 122.12, 122.03, 121.03, 114.53, 111.92 (Aromat und -CH=CH<sub>2</sub>), 69.07, 68.81 (Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 64.46, 64.41 (-COO-CH<sub>2</sub>-), 28.99, 28.87, 28.54, 25.60 (Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

[0094] Therm. Verhalten: Cr 123 N 155 I (DSC, 2. Aufheizen, Heizrate 10 K/min, 2 Gew.-% Schwefel).

#### 10 d) Tetraacrylat 14d

[0095] Aufreinigung: Säulenchromatographie (Chloroform:Essigsäureethylester 40:1)

15	Ansatz	3.05 g	(6.60 · 10 <sup>-3</sup> mol)	3,4-Di-[6-(acryloyloxyhexyloxy)]benzoesäure
		5.5 ml	(0.064 mol)	Oxalylchlorid
		40 ml		Methylenchlorid
		1.34 g	(2.95 · 10 <sup>-3</sup> mol)	2,2'-Dimethyl-4,4'-biphenylen- bis-(4-hydroxy)benzoat
20		1.5 ml	(0.01 mol)	Triethylamin
		100 ml		THF
		50 mg		2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol

Ausbeute: 1.66 g (42% d.Th.) als weißer Feststoff

#### 25 Charakterisierung:

IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2936, 2861, 1727, 1596, 1516, 1430, 1274, 1194, 1064, 1010, 816.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 8.31 (d, 4H, Aromat), 7.85 (dd, 2H, Aromat), 7.67 (d, 2H, Aromat), 7.38 (d, 4H, Aromat), 7.16 (m, 6H, Aromat), 6.95 (d, 2H, Aromat), 6.40 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> trans), 6.12 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.83 (dd, 4H, -CH=CH<sub>2</sub> cis), 4.13 (m, 16H, -COO-CH<sub>2</sub>- und Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 2.13 (s, 6H, Aromat), 1.91 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 8H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 16H, Alkoxy-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm): 166.23, 164.54, 164.38 (-COO-) 155.33, 153.94, 150.03, 148.60, 138.39, 137.73, 131.76, 130.47, 128.52, 126.95, 124.58, 122.78, 122.09, 121.04, 118.76, 114.52, 111.90 (Aromat und -CH=CH<sub>2</sub>), 69.05, 68.78 (Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 64.43, 64.39 (-COO-CH<sub>2</sub>-), 28.98, 28.87, 28.53, 25.64 (Alkoxy-CH<sub>2</sub>), 19.99 (Ar-CH<sub>3</sub>).

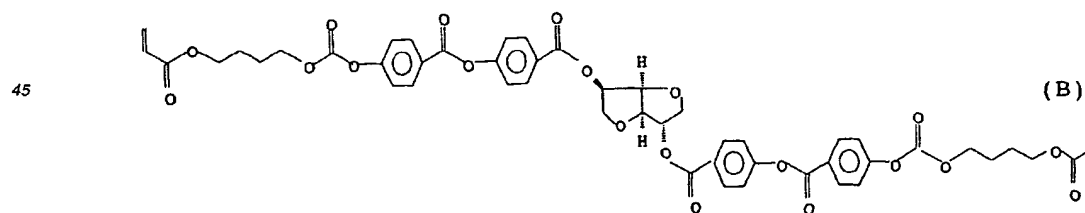
[0096] Therm. Verhalten: Cr 132 N 143 I (Polarisationsmikroskop)

#### 35

Beispiel 2: Herstellung einer cholesterischen Flüssigkristallmischung

[0097] Es wird eine Lösung bestehend aus 20 Teilen Cholesterenmischung bestehend aus 93,85 Gew.-% des achiralen Tetraacrylates 14c und 6,15 Gew.-% der chiralen Verbindung der Formel B

#### 40

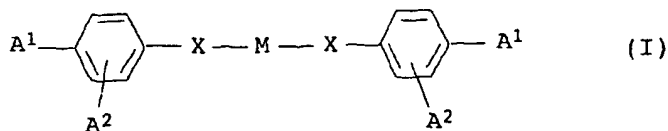


mit 3 Teilen Photoinitiator Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon) in 77 Teilen Methylethylketon gelöst. Die erhaltene Mischung wurde, wie in der WO-A-99/11733 beschrieben, mittels einer Gießvorrichtung auf eine 15 µm Polyethylenterephthalatfolie aufgetragen, bei 60°C getrocknet und durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt. Die Trockenschichtdicke betrug 2,5 µm. Die Schicht zeigte eine vom Betrachtungswinkel abhängige Farbigkeit mit  $\lambda_{\text{max}} = 611$  nm.

#### 55

## Patentansprüche

1. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen **gekennzeichnet durch** die allgemeine Formel (I)



worin

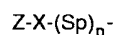
A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils für eine vernetzbare Gruppe stehen;

die Reste X gleich oder verschieden sind und jeweils für eine Einfachbindung, -O-, -S-, -C=N-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -NR-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O- oder -NR-CO-NR stehen, worin R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkyl steht; und

M für eine mesogene Gruppe steht.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich A<sup>2</sup> jeweils in ortho-Stellung zu A<sup>1</sup> befindet.

3. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils für eine Gruppe der Formel



stehen, worin

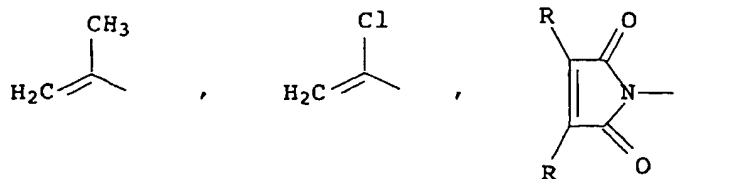
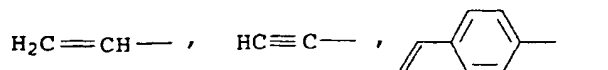
Z für einen vernetzbaren Rest steht;

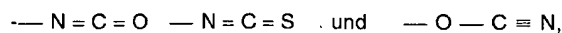
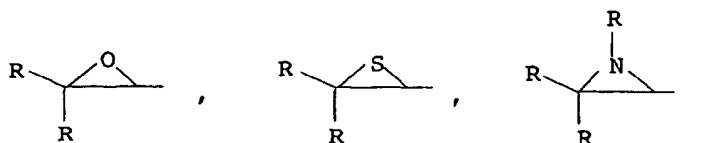
X eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt;

Sp für einen Spacer, umfassend 1 bis 30 C-Atome, steht, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen ist; und

n für 0 oder 1 steht.

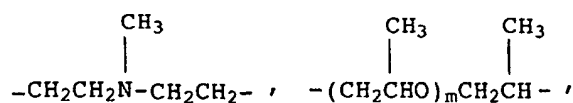
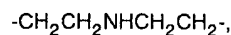
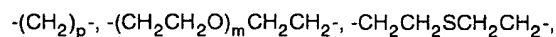
4. Verbindungen nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** Z ausgewählt ist unter:





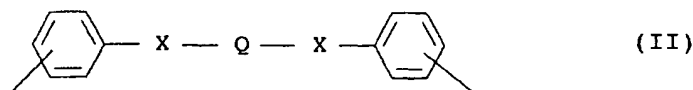
wobei die Reste R unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.

- 15 5. Verbindungen nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Sp ausgewählt ist unter:



35 wobei  
m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

- 40 6. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß M ausgewählt ist unter Gruppen der allgemeinen Formel II:

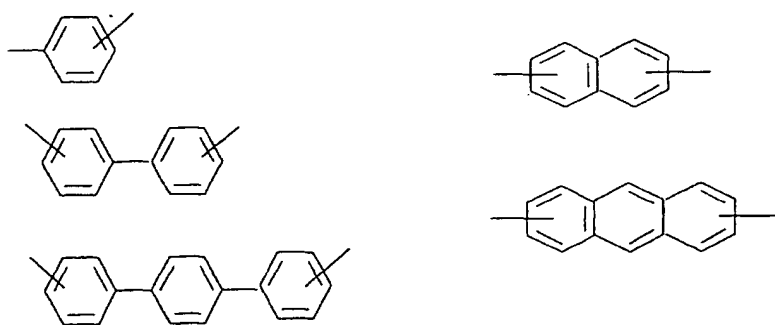


45 worin

X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, und

50 Q für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder eine gegebenenfalls substituierte aromatische Brückengruppe steht.

- 55 7. Verbindungen nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aromatische Brückengruppe ausgewählt ist unter



und den substituierten Analoga davon.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel III



worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X' für eine reaktive Seitengruppe steht, mit einer Mesogen-Verbindung der allgemeinen Formel IV



worin M die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und X'' für eine reaktive Seitengruppe steht, umgesetzt, wobei X' und X'' so gewählt sind, daß sie zusammen zur Ausbildung der Gruppe X befähigt sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man ein Mesogen der Formel IV, worin X'' für OH steht mit einer Verbindung der Formel III, worin X' für -COOH oder -COHal mit Hal = F, Cl, Br oder I steht, umgesetzt.
10. Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und gegebenenfalls weitere Bestandteile, ausgewählt unter cholesterischen, gegebenenfalls vernetzbaren, Verbindungen, anorganischen Pigmenten, Farbstoffen und gegebenenfalls polymerisierbaren Verdünnungsmitteln oder Trägern.
11. Pigmente, enthaltend wenigstens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in vernetzter Form.
12. Beschichtungsmasse enthaltend eine Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder ein Pigment nach Anspruch 11.
13. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 1 bis 7 zur Herstellung von optischen Elementen, wie insbesondere Filtern und Polarisatoren, Beschichtungsmassen, Effektfolien, kosmetischen Mitteln und ein- oder mehrschichtigen cholesterischen Effektpigmenten.